Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Joseph Gerum

Staatl. geprüfter Nahrungsmittelchemiker

aus Moosburg.

ACAD. LUDOVIC. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

141

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.

Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Einleitung.

Schon seit Faradays genialen Forschungen über das Vermögen der Metalle und anderer starrer Körper, Gase miteinander zu verbinden, ja bereits lange vor ihm sind Vorgänge in der chemischen Welt zur Kenntnis gelangt, die uns heute unter dem Namen „Katalyse“ entgegentreten.

Eines Jahrhunderts emsiger Forschung und Arbeit bedurfte es, genügend Material zu sammeln, um einigermaßen Einblick in diese Erscheinungen zu gewinnen, und erst der neuesten Zeit war es vorbehalten, für die Katalyse eine Definition aufzustellen, die uns wenigstens das Wesen derselben präzis erklärt.

Lange Zeit standen derartige Untersuchungen abgesondert von dem übrigen Inhalt der Chemie, und obwohl Biologen und Chemiker der außerordentlich großen Bedeutung dieser Erscheinungen sich bewußt waren, wurden dieselben zurückgedrängt, weil man sie nicht wissenschaftlich zu nehmen wußte.

Paracelsus stellte schon im lebenden Organismus Prozesse und Vorgänge fest, die, den Anschauungen seiner Zeit entsprechend, einer speziellen Kraft, der vis vitalis, zugeschrieben wurden, da man eben keine andere Erklärung geben konnte.

Clément und Désormes (1806)[1]) und Kirchhoff (1811) beobachteten ganz merkwürdige Verhält-

[1]) Annal. de Chimie 59, 329.

nisse bei der Schwefelsäurebildung und der Stärkeumwandlung. Obwohl Clément und Désormes sahen, daß zwischen den Mengen Salpetersäure und der schwefligen Säure kein notwendiges Verhältnis besteht, obwohl sie zum ersten Male die geistreiche Idee eines Überträgers entwickelten, die Frage, weshalb und wodurch eine Reaktionsbeschleunigung überhaupt eintrat, wurde gar nicht gestellt, geschweige denn beantwortet.

Auch die berühmten Entdeckungen von E. Davy und im Anschluß daran die von Döbereiner[1]), sowie von Dulong und Thenard bringen nur die Tatsachen als bisher noch nicht zu erklärende Erscheinungen auf dem Gebiete der Chemie. Dulong und Thenard[2]) zeigten 1828, daß alle Metalle das Vermögen, direkt Gase zu vereinigen, in stärkerem oder schwächerem Grade besitzen, ja, daß dasselbe sogar Körpern wie Kohle, Bimsstein, Glas, Porzellan, Bergkrystall u. s. f. zu eigen sei, wenn deren Temperatur bedeutend erhöht wird. Über die Theorie dieser Erscheinung äußern sie sich äußerst vorsichtig, beziehen sie aber auf die zersetzende Kraft, welche Metalle auf Ammoniak bei Temperaturen ausüben, in denen dieses allein für sich nicht zersetzt werden würde. Zum Schlusse ihrer Mitteilung bemerken sie noch, daß Wirkungen dieser Art sich mit keiner bekannten Theorie verknüpfen lassen.

Auch Fusinieri[3]) hat über diese Erscheinungen bereits 1824 geschrieben, allein die von ihm aufge-

---

[1]) Schweigg. Journ. 38. 321. 1823.

[2]) Annal. de chimie et de phys. 23. 440.

[3]) Giornale de fisica 1825. 8. 259.

stellte Theorie wurde schon von seinen Zeitgenossen bekämpft und widerlegt.

Erst M. Faraday nahm in der Reihe der Forscher auf diesem Gebiet durch seine scharfe Beobachtung und Beurteilung der Vorgänge eine hervorragende Stelle ein. Seine Experimentaluntersuchungen über Elektrizität[1]) führten ihn zu der Beobachtung, daß chemische Vorgänge bei Gegenwart von Gold, Platin, Palladium in lebhafter Reaktion zutage traten, die ohne dieselben nicht eintraten. Eine Erklärung für die Erscheinung, daß diese Metalle die Kraft besitzen, direkt Gase zu vereinigen, gibt Faraday folgendermaßen: Durch den Mangel an Elastizitätskraft und die Anziehung des Metalles werden die Gase soweit verdichtet, daß sie in den Bereich ihrer gegenseitigen Verwandtschaft für vorhandene Temperaturen gelangen. Durch diesen Mangel an Elastizitätskraft werden sie nicht nur der Anziehung abseiten der Metalle unterwürfiger, sondern auch in einen für die Vereinigung günstigen Zustand gebracht, indem ein Teil der Kraft fortgeschafft ist, welche mitten in der Masse der Gase sich der Verbindung derselben widersetzt. Die Folge ihrer Verbindung ist die Erzeugung von Wasserdampf (bei O + H) und die Erhöhung der Temperatur. Allein da die Anziehung des Platins zum gebildeten Wasser nicht größer ist, wenn ja so groß, als zu den Gasen, so wird der Dampf schnell durch das rückständige Gasgemenge verbreitet. Es kommen daher neue Portionen von diesen zur Juxtaposition mit dem Metalle, verbinden sich zu Wasser und lassen, indem der gebildete Dampf sich wieder zerstreut, neue Portionen

[1]) Poggend. Annal. 33. 140.

der Gase zur Verbindung herantreten. Auf diese Weise schreitet der Prozeß vorwärts; er wird beschleunigt durch erregte Wärme, welche, wie durch Versuche bekannt ist, im Verhältnis ihrer Stärke die Vereinigung erleichtert und so wird die Temperatur erhöht, bis zuletzt Glühen erfolgt.

Ich führe diese von Faraday mit großem Scharfsinn aufgestellte Theorie deshalb an, weil dieselbe auch heute noch, nachdem viele exakte und wissenschaftliche Untersuchungen auf diesem Gebiete angestellt sind, ganz plausibel erscheinen mag, und einen Markstein in der Geschichte der Katalyse bildet.

Im Jahre 1834 entwickelte E. Mitcherlich den Begriff der Kontaktwirkungen an der Hand seines klassisch gewordenen Versuchs zur Ätherbildung. Aber auch für ihn war es nur ein rein klassifikatorischer Versuch, dem keine Erklärung angeschlossen ist.

Erst dem genialen Berzelius gelang es, alle diese merkwürdigen Tatsachen und Erscheinungen mit weitschauendem Blick zusammenzufassen und in geeignete Beziehung zu einander zu bringen. Er war es, der in ihnen eine gemeinsame Kraft entdeckte, die sowohl der anorganischen, wie der organischen Natur angehört, die „katalytische Kraft“, wie er sie nannte. Berzelius definiert dieselbe folgendermaßen: Die katalytische Kraft scheint darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.

Lange Zeit später erst, nachdem verschiedene Autoren, so Wilhelmy 1850, Berthelot 1862, Guldberg und Waage 1867, van t'Hoff 1884 und Ostwald und Arrhenius gezeigt hatten, welch bedeutende Rolle die Zeitdauer bei den chemischen Vorgängen spielte, war es Ostwald (1894)[1]), der dem Problem der Katalyse eine bestimmte Fassung gegeben hat. Ostwald sagt: „Katalyse ist die (eventuell auch negative) Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Prozesses durch die Gegenwart eines fremden Stoffes."

Auf dieser Basis, die Ostwald der Katalyse schuf, wurde nun besonders in neuerer Zeit weitergebaut und die Studien dieser Art an katalytisch wirksamen Stoffen durch überaus elegante und geeignete Methoden fortgesetzt.

Die Arbeiten Bredigs[2]) (anorg. Fermente B.) mit seinen Schülern über kolloidale Metallsole haben Bredigs (anorg. Fermente A.) kolloidales Platin und Gold zum Gegenstand ihrer Forschung, deren beschleunigender Einfluß auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd untersucht wurde.

C. Paal und C. Amberger[3]) berichten über die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium, das nach der von C. Paal gefundenen Methode mit Lysalbin- bzw. Protalbinsäure als Schutzkomponente hergestellt war.

Die Fortsetzung dieser Versuche ist mir von Herrn Professor C. Paal als Aufgabe zur Bearbeitung empfohlen worden, ausgedehnt auf die kolloidalen Me-

[1]) Ostwald, Naturw. Rundschau 16, 42, 43. (1901.)

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 31. 258; 37. 1; 37. 3.

[3]) Berichte 38. 1406.

talle der Platingruppe, die bisher mit Hilfe der hohen schützenden Wirkung oben genannter Eiweißspaltungsprodukte hergestellt wurden.

Die kolloidalen Präparate stellte ich durchgehends neu her, ebenso die Lysalbin- und die Protalbinsäure.

I. Teil.

Adsorption von Gasen durch kolloidales Palladium.

A. Bach[1]) hat gezeigt, daß Palladiumwasserstoff, den er durch Beladen von Palladiummohr mit H_2 erhielt, befähigt ist, CO_2 zu Aldehyd HCHO zu reduzieren.

O. Löw[2]) hat nachgewiesen, daß Platinmohr imstande ist, den Luftstickstoff zu HNO_2 und NH_3 zu katalysieren.

Baxter und Hickey[3]) fanden, daß auch rotglühendes Cu katalytisch wirkt, indem aus NO und NH_3 N_2 und H_2 gebildet wird.

Durch dunkle elektrische Entladungen hat C. v. Than[4]) Gasgemenge von $NO + NH_3$ und $NO + H_2$ zur Reaktion gebracht.

Es war nun jedenfalls interessant zu untersuchen, ob auch die durch die organische Komponente geschützten Kolloide Gasen gegenüber ein ähnliches Verhalten zeigten und ich stellte deshalb Versuche über die Adsorption von Gasen durch dieselben an.

In erster Linie wählte ich dazu das kolloidale Palladium, von dem ich jeweils neue Präparate her-

---

[1]) C. r. 146. 479. (Ch. C. B. 98. 1. 605.)

[2]) Ber. 23. Ref. 1443.

[3]) C. B. 1905. I. 1299.

[4]) Ber. 22. Ref. 169.

stellte. Die angegebene Volumina von Gasen sind reduziert auf 0° und 760 mm.

Die Wege, die ich zu meinen Versuchen einschlug, waren verschieden, teils stellte ich die Versuche auf trockenem Wege, teils auf nassem, teils bei gewöhnlicher, teils bei höherer Temperatur an. Das kolloidale Palladium war nach C. Paal[1]) mit protalbinsaurem Natron als Schutzkomponente hergestellt.

I. Verhalten von NO und H bei Gegenwart kolloidalen Palladiums.

Wie oben (l. c.) erwähnt, vereinigen sich die beiden Gase nur bei Rotglut und bei Gegenwart von Cu oder durch den elektrischen Funken. Gestützt auf die nachfolgenden Versuche kann ich nun die Behauptung aufstellen, daß die katalytische Kraft des kolloidalen Palladiums so groß ist, daß es schon bei 110°—120°, ja selbst bei Zimmertemperatur gelingt, mittels desselben die Gase zur Reaktion zu bringen. Die Umsetzung erfolgt unter geeigneten Versuchsbedingungen innerhalb kurzer Zeit so, daß das gesamte NO in NH_3 bezw. N_2 übergeführt ist. Auf Grund der von C. Paal[2]) gemachten Untersuchungen und der später angeführten Adsorptionsversuche ist es wohl der kolloidale Palladiumwasserstoff, der bei Anwesenheit von H_2 entsteht und der diese enorme Reaktionsbeschleunigung als Überträger bewirkt.

Den Versuch, kolloidales Palladium auf trockenem Wege mit NO und H_2 in Reaktion zu bringen, nahm ich mittels eines Apparates vor, den schon C. Paal[3])

[1]) Ber. 37. 124 (1904).

[2]) Ber. 38. 1394. 1404.

[3]) Ber. 38. 1390.

in ähnlicher Weise verwandte. Er besteht aus zwei Kipp-Apparaten mit Wasch- und Trockenflaschen zur Entwicklung von H_2 und NO. (Letzteres aus Cu-Spänen und verdünnter, reiner HNO_3 vom spez. Gew. 1,200.) Die Trockenflaschen beider Apparate sind durch mit Klemmschrauben verschließbare Kautschukschläuche mit einem Gabelrohr ⋃ in Verbindung. Der Stiel des letzteren ist durch einen Kautschukschlauch mit einem U-Rohr verbunden, in welchem die Substanz mittels eines Paraffinbades erhitzt werden kann. An das U-Rohr kann nach Bedarf zur Wasserbestimmung ein gewogenes Chlorcalciumrohr angesetzt werden. Bei dem folgenden Versuche leitete ich das entweichende Gasgemenge in eine Vorlage mit destilliertem Wasser und einigen Tropfen Neßlers Reagens. Den Gasstrom regulierte ich so, daß die Gase, nachdem vorher alle Luft durch Wasserstoff aus dem Apparat verdrängt war, im Verhältnis $NO : H_2 = 2 : 5$ durch das U-Rohr gingen, in dem über Glaswolle durch Schütteln fein verteilt 0,05 Palladium = 0,9800 kolloidales Palladium (51,02 %) sich befand.

Schon bei einer Temperatur von 18° wurden minimale Mengen von NH_3 gebildet, kenntlich an der schwachen Gelbfärbung des Neßlers Reagens in der Vorlage. Da aber die NH_3-Bildung selbst bei einstündiger Versuchsdauer nicht weiterschritt, steigerte ich die Temperatur von 5° zu 5°. Bei 100° trat eine deutliche, lebhafte NH_3-Entwickelung ein, die aber erst bei 120° konstant blieb. Sobald ich die Temperatur auf 100° erniedrigte, nahm auch die NH_3-Bildung sofort bemerklich ab. Höhere Temperaturen anzuwenden, ließ die kolloidale Natur des Präparates bezw. die organ. Komponente nicht angezeigt erscheinen. Das

kolloidale Palladium löste sich trotz mehrstündiger Versuchsdauer und Erhitzen bis zu 125° nach dem Versuch noch vollständig mit den bekannten Eigenschaften in Wasser auf.

Ich versuchte nun, die gebildete Menge NH_3 in bestimmten Zeiten unter Anwendung bestimmter Mengen Kolloids zu ermitteln. Zu diesem Zwecke fing ich das austretende Gasgemenge in einer Vorlage auf, die mit verdünnter H_2SO_4 beschickt war. Das NH_3 bestimmte ich sodann, nach dem Überdestillieren aus alkalischer Lösung, in gemessene $^1/_{10}$ HCl durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ KOH.

Bei einem Versuche mit 0,9800 g kolloidalem Palladium = 0,05 Palladium (52,02 %), der $1^1/_2$ Stunden dauerte bei einer Temperatur von 120°—125°, erhielt ich 3,54 cm^3 NH_3-Gas. Die Menge des verbrauchten NO betrug 900 cm^3. Die relativ geringe Ausbeute an NH_3 muß wohl durch die Versuchsbedingung einerseits erklärt werden, indem die Oberfläche des Kolloids verhältnismäßig klein ist und die Berührungsdauer mit den Gasen enorm kurz, anderseits dadurch, daß, wie C. v. Than (l. c.) nachgewiesen hat, nebenher die beiden folgenden Reaktionen eintreten:

$$2\,NO + 2\,H_2 = 2\,H_2O + 2\,N,$$
$$3\,NO + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + 5\,N,$$

so daß also sowohl ein Teil des NO, wie des entstandenen NH_3 als N_2 der Bestimmung als NH_3 entgeht.

Ein Kontrollversuch, ob auch Palladiummohr trocken imstande sei, auf diesem Wege katalytisch zu wirken, zeigte unter gleichen Versuchsbedingungen, daß bei 125° in derselben Zeit fast die gleiche Menge NH_3 gebildet wurde.

Um zu einer besseren Ausbeute an NH_3 zu ge-

langen, änderte ich die Versuchsbedingungen in der Weise, daß ich dem Kolloid eine größere Oberfläche zu geben suchte, ich versuchte es auf nassem Wege, indem ich das Kolloid in Lösung brachte.

Ein geeignetes Kölbchen versah ich mit einem dreifach durchbohrten Stopfen, dessen eine Bohrung zum Einführen des Thermometers diente, die andere zur Gaszuleitung und die dritte für einen aufsteigend angebrachten Liebigschen Kühler.

Das Ende des Kühlers verband ich durch Gummistopfen und gebogenes Glasrohr mit einer Vorlage, in der stark verdünntes Neßlers Reagens sich befand.

In das Kölbchen gab ich nun 0,15 g kolloidales Palladium = 0,076 g Palladium (52.02%) gelöst in 50 cm^3 H_2O, fügte einen Tropfen $^1/_{10}$ KOH dazu, um event. Gelbildung zu verhüten und leitete nun, nachdem der Apparat geschlossen war, Wasserstoff[1]) hindurch, um alle Luft durch H_2 zu ersetzen. Das Gaszuleitungsrohr endete fast am Boden des Kölbchens. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß alle Luft aus dem Apparat entfernt war, öffnete ich nun auch den Y-Rohrhahn und ließ gleichzeitig das Gasgemenge $NO + H_2$ (2 : 5) durch die Kolloidlösung gehen. Das Kölbchen befand sich auf einem Wasserbade und wurde auf 80° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit zeigte sich in der Vorlage, daß NH_3 mit dem Gasstrom mitgerissen wurde und im Verlauf von $1^1/_2$ Stunden entstand ein reichlicher Niederschlag im Neßlers Reagens. Ich unterbrach nun den Versuch, fällte aus der Kolloidlösung im Kölbchen mittels einiger Tropfen verdünnter H_2SO_4 das Palladium, filtrierte ab und destillierte

[1]) Der Wasserstoff wurde nun, um antikatalytisch wirkenden AsH_3 zu entfernen, durch $AgNO_3$, $KMnO_4$ und H_2SO_4 geleitet.

nach dem Übersättigen mit NaOH in verdünnte HCl über. Auch im Destillat war NH_3 nachzuweisen.

Ehe ich nun daranging, die Menge des gebildeten NH_3 quantitativ zu bestimmen, schaltete ich einen Versuch dazwischen, das Verhalten von in H_2O suspendierten Palladiummohrs gegen $NO + H_2$ zu prüfen. Bei ganz gleichen Versuchsbedingungen konnte ich nach $1^1/_2$ stündiger Dauer in der Vorlage gar kein NH_3 nachweisen, im Filtrat vom suspendierten Mohr nur kaum bemerkbare Spuren. Es ist das genau dieselbe Erscheinung, die auch C. Paal und C. Amberger[1]) gefunden haben, daß nämlich Palladiummohr in wässriger Suspension beim Durchleiten von Wasserstoff eine merkliche katalytische Wirkung nicht zeigt.

Zur quantitativen Bestimmung des beim vorhergehenden Versuch mittels kolloidalem Palladium gebildeten Ammoniaks verwendete ich denselben Apparat, als Vorlage benutzte ich zwei gekuppelte Liebigsche Enten, das Ableitungsrohr ließ ich nochmals in verdünnte HCl eintauchen.

Die Versuche ordnete ich nun so an, daß ich denselben Versuch mit derselben Menge Kolloid bei gleicher Temperatur wiederholte, bei jedem Versuche aber die Dauer um 2 Stunden verlängerte, also 2, 4 und 6 Stunden für jeden Versuch anwandte. Das Ammoniak wurde durch Destillation und Titration bestimmt. Bei 2-, 4- und 6stündiger Versuchsdauer, einer Temperatur von 80° und 0,15 g kolloidales Palladium = 0,0780 g Palladium (52,02%) gelöst in 50 cm Wasser erhielt ich:

Versuch I = 2 Stunden = 8,62 cm³ NH_3-Gas.
„ II = 4 „ = 15,47 „ „ „
„ III = 6 „ = 21,00 „ „ „

[1]) Reduktionskatalysen Ber. 38. 1406.

Die Versuche zeigen deutlich, daß auf nassem Wege eine bedeutend intensivere Wirkung des Kolloids erreicht wird, als auf trockenem Wege. Ich wiederholte nun die Versuche, da im vorliegenden Falle ziemlich große Mengen von Kolloid zur Anwendung gelangten, mit bedeutend weniger Palladium und erhielt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen folgende Werte:

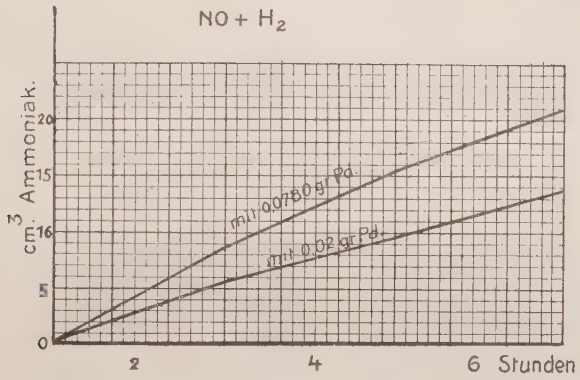
Angewandt waren 0,034 g kolloidales Palladium (58,70%) = 0,02 Palladium gelöst in 50 cm^3 H_2O.

Versuch I 2 Stunden = 5,53 cm^3 NH_3-Gas.
„ II 4 „ = 9,38 „ „ „
„ III 6 „ = 13,60 „ „ „

Vergleicht man die gefundenen Mengen NH_3 bei beiden Versuchsreihen mit 0,078 g Palladium und 0,02 g Palladium, so sieht man, daß die entstandenen cm^3 NH_3 absolut nicht im Verhältnis zur angewandten Palladiummenge stehen, sondern daß mit dem vierten Teil des im ersten Fall angewandten Kolloids im zweiten Fall mehr als die Hälfte NH_3 gebildet wurde als beim 1. Versuch. Die Menge des verbrauchten NO-Gases ist ohne Einfluß, denn obgleich beim 1. Versuch die doppelte Menge NO verbraucht wurde, stieg die NH_3-Menge genau im Verhältnis des 2. Versuchs, bei dem nur die Hälfte davon verbraucht wurde.

Vergleicht man die bei den beiden Versuchsreihen in der gleichen Zeit erhaltenen Werte für Ammoniak, so erkennt man, daß sie in fast genau gleichem Verhältnis zu einander stehen, obwohl, wie bemerkt, die Menge des angewandten kolloidalen Palladiums wesentlich verschieden, der Prozentgehalt in beiden Präparaten verschieden und die verbrauchte Menge NO-Gas bedeutend variiert. Aus der graphischen Darstellung

geht fernerhin auch eklatant hervor, daß die Intensität der katalytischen Kraft in Hinsicht auf die Zeit



einem Ende zuneigt, eine Erscheinung, die auch bei den nachherbehandelten Reduktionskatalysen regelmäßig auftrat.

Obwohl nun die Werte für gefundenes Ammoniak bei den Katalysen auf nassem Wege entschieden höher waren, als die auf trockenem Wege erhaltenen, waren sie doch in Bezug auf die angewandten Mengen NO relativ gering. In der Annahme, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen das Gasgemenge beim Durch- oder Überleiten gewissermaßen äußerst flüchtig mit dem Kolloid selbst in Kontakt kam, ordnete ich nun den Versuch so an, daß eine länger dauernde Berührung von Kolloid und Gasgemenge ermöglicht wurde.

Zu diesem Zwecke benutzte ich Kolben von Jenenser Glas von 500 und 1000 cm³ Inhalt, deren Hals an einer Stelle fast kapillar verengt war und die außerdem seitlich eine offene Kapillare angeschmolzen trugen, durch die dem Kolben eine zweite Öffnung gegeben

war. Der Kolben wurde nun mittels doppelt durchbohrtem Gummistopfen geschlossen, durch den zwei Glasröhren gingen, deren eine dicht unter dem Stopfen endete, um ein völliges Ausfließen des Wassers zu ermöglichen, deren andere durch die Kolbenhalskapillare bis an den Kolbenboden reichte. Die beiden Glasröhren, sowie die seitlich am Kolben befindliche Kapillare wurden nun mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen. Ein so vorbereiteter Kolben von 500 cm^3 Inhalt wurde nun mit ausgekochtem Wasser gefüllt, im Wasserbade längere Zeit erhitzt, um die an den Glaswandungen haftende Luft gänzlich zu entfernen und dann wieder abgekühlt. Nachdem der Kolben auf diese Weise mit Wasser gefüllt und völlig luftfrei gemacht, verdrängte ich nun das Wasser mit einem Gasgemenge von NO und H_2, das vorher in einem Gasometer im Verhältnis von 2 : 5 gemischt war. Durch die seitlich angebrachte Kapillare ließ ich nun eine Lösung von 0,1 g kolloidalem Palladium = 0,0587 g Palladium (58,7 %) in 10 cm^3 Wasser in den Kolben fließen und schmolz dann sofort am Gebläse die beiden Kapillaren zu. Nachdem der Kolben 6 Tage bei Zimmertemperatur dem Tageslichte ausgesetzt war, öffnete ich ihn unter Wasser durch Abknipsen einer Kapillare und da zeigte sich eine eingetretene Volumverringerung sofort dadurch, daß ca. 250 cm^3 Wasser in den Kolben einströmten. Da das kolloidale Palladium bereits in Gel übergegangen, filtrierte ich ab. Im Filtrat ließ sich reichlich NH^3 nachweisen, ebenso aber auch HNO_2, so daß die Annahme Berechtigung hat, daß Luftsauerstoff bezw. Luft noch anwesend gewesen sein mußte.

Wie aus nachstehender Zusammenstellung ersicht-

lich, stellte ich noch folgende Versuche in der gleichen Weise an:

Versuch	Präparat	Gewicht der Subst.	Darin enth. Pd-hydrosol	Gef. NH_3	Dauer d. Versuchstage	Kontrakt.	Bemerkung
	%	g	g	cm^3		cm^3	
I.	58,7	0,1	0,0587	qual. nachgewiesen	6	250	HNO_2!
II.	58,7	0,05	0,0294	0,88	3	100	
III.	58,7	0,05	0,0294	6,62	3	169	
IV.	58,7	0,05	0,0294	29,65	8	110	
V.	58,7	0,05	0,0294	3,54	5	80	Im Dunkeln.

Die Versuche sind in den oben beschriebenen Kolben ausgeführt, die je 500 cm^3 Wasser fassen. Die gasanalytische Untersuchung des restierenden Gases geschah nach der Hempelschen Methode. Die Kapillare des Kolbens wurde unter Wasser mit einem mit Wasser gefüllten Kolben in Verbindung gesetzt, die zweite Kapillare mit der Hempelschen Gasbürette. Durch Senken des Niveaurohres konnte ich dann beliebige Mengen Gas zur Analyse abzapfen, wobei immer durch die zweite Kapillare die entsprechende Menge Wassers eindringen konnte. Zur Analyse des Gases schickte ich dasselbe zuerst durch die KOH-Pipette, sodann untersuchte ich auf den Gehalt an NO, indem ich das Gas durch die mit rauchender H_2SO_4 gefüllte Pipette schickte und hernach durch die KOH-Pipette, endlich prüfte ich das Gasgemenge nach Vermischen mit gemessenem Volum Luft in der Explosionspipette auf einen Gehalt an H_2.

Nachdem sich bei den Versuchen III, IV und V die Anwesenheit von H_2 und N_2, dagegen keine Spur mehr von NO erkennen ließ, war es um so unerklärlicher, daß bei Versuch II das resultierende Gasgemenge

nur mehr aus reinem N_2 bestand. Die bei Versuch II gefundene Menge von nur 0,88 cm^3 NH_3 in der wässrigen Lösung ließen die Vermutung auftauchen, daß vielleicht Hydroxylamin entstanden wäre. Allein auch dessen Nachweis gelang nicht.

Bei Versuch V suchte ich einen Einfluß des Tageslichtes auf die Katalyse nachzuweisen, indem ich den Kolben vollständig im Dunkeln stehen ließ, allein ohne Erfolg. Nach Versuch II kann eine geringere katalytische Wirkung nicht festgestellt werden.

Eine Erklärung für das völlig verschiedene Verhalten der kolloidalen Präparate, selbst ein und desselben Präparates (siehe Versuch II und III), konnte ich nicht finden.

Zur Kontrolle stellte ich einen analogen Versuch an, indem ich 500 cm^3 des Gasgemenges $NO + H_2$ (2 : 5) in einem gleichen Versuchskolben, wie bisher verwendet, mit 10 cm^3 ausgekochten und wieder erkalteten destillierten Wassers ohne jeden Katalysator zusammenbrachte. Nach dreitägigem Stehen knipste ich unter Wasser eine Kapillare ab. Es zeigte sich, daß keine Volumverringerung eingetreten war, im destillierten Wasser ließ sich auch keine Spur von NH_3 nachweisen.

Die vorbeschriebenen Reaktionen von NO auf H_2 treten also nur bei Gegenwart des kolloidalen Palladiums ein.

II. Verhalten von NO und NH_3 bei Gegenwart kolloidalen Palladiums.

Die vollständig verschiedenen Resultate bei den vorhergehenden Versuchen, die ich vorerst nicht zu begründen vermochte, veranlaßten mich einen Versuch

anzustellen, wie $NO + NH_3$ bei Gegenwart von kolloidalem Palladium sich verhalten. C. v. Than hat (l. c.) festgestellt, daß bei Anwesenheit von NO, H und NH_3 folgende Reaktionen gleichzeitig verlaufen:

$$\text{I. } 2NO + 5H_2 = 2H_2O + 2NH_3$$
$$\text{II. } 2NO + 2H_2 = 2H_2O + 2N$$
$$\text{III. } 3NO + 2NH_3 = 3H_2O + 5N.$$

Es lag die Möglichkeit nahe, daß nach I. das NO zum Teil in NH_3 umgesetzt, das entstandene NH_3 aber nach III. sofort zu N_2 oxydiert würde. Dadurch würde die geringe Ausbeute an NH_3 bei den vorhergehenden Versuchen erklärt sein und es wären dann noch die Bedingungen festzustellen, unter denen der Reaktionsverlauf mehr nach I. oder III. sich vollzöge.

Um den zeitlichen Verlauf der katalytischen Reaktion genau verfolgen zu können, mischte ich in einer Winkler-Hempel-Gasbürette 45 cm³ NO und 30 cm³ NH_3 über Quecksilber, das vorher durch Waschen und Filtrieren wiederholt gereinigt wurde. Durch Senken des Niveaurohres saugte ich nun 6 cm³ einer Palladiumkolloidlösung ein, die 0,05 Palladium = 0,169 g kolloidales Palladium (29,6 %) enthielt. Das Gasvolum (15,5° C.) nahm nun innerhalb der ersten und zweiten Stunde enorm ab, indem es von 68,4 cm³ (6,6 cm³ waren verloren gegangen) auf 43,4 cm³ sich kontrahierte. Diese Kontraktion ist wohl auf die Absorption des NH_3 durch die Lösung zurückzuführen. Von da ab verlief die Katalyse fast völlig in einer Intensitätsstärke. Nach 72 Stunden unterbrach ich den Versuch, da derselbe dem Ende zuneigte.

Die Adsorptionszeiten waren folgende:

Gasvolum 68,4 cm³ um 11^{00} (15°)
„ 43,4 „ „ 11^{30}

Gasvolum	42,0	cm³	um	2^{00}	
„	41,0	„	„	6^{00}	
„	39,6	„	nach	20	Stunden
„	39,0	„	„	26	„
„	37,8	„	„	30	„
„	37,0	„	„	46	„
„	36,4	„	„	50	„
„	35,6	„	„	60	„
„	35,2	„	„	70	„
„	35,0	„	„	72	„

Innerhalb 72 Stunden waren demnach 33,4 cm³ (unkorr.) des Gasvolums katalysiert worden. Theoretisch müßten 34,2 cm³ verbraucht worden sein, wenn die Reaktion zu Ende gegangen wäre. Im Restgas ergab die Analyse auch noch die Anwesenheit von NO. Das kolloidale Palladium ist also imstande, im Sinne der Gleichung III katalytisch zu wirken, es bleibt aber noch die Frage offen, weshalb ein Gleichgewichtszustand bald näher der Gleichung I, bald näher der Gleichung II eintritt, wenn NO und H_2 bei Gegenwart kolloidalen Palladiums aufeinander einwirken.

III. Adsorption von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd durch kolloidales Palladium.

C. Paal und C. Amberger[1]) hatten bereits nachgewiesen, daß die kolloidalen Palladiumpräparate in festem Zustande Sauerstoff bezw. Wasserstoff zu adsorbieren vermögen.

Auf direktem Wege scheint eine absolut genaue Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit für H oder O durch kolloidales Palladium fast unmöglich. Wie schon C. Paal (l. c.) gezeigt hatte, nehmen alle Präparate

[1]) Ber. d. chem. Ges. 38. 1405.

von kolloidalen Platinmetallen, die mit Protalbin- oder Lysalbinsäure hergestellt sind, Luftsauerstoff auf. Eine Entsauerstoffung durch H_2 ist unmöglich, da Palladium H_2 adsorbiert und dadurch neue Fehlerquellen entstehen. Entfernt man den O aber im CO_2-Strom, so nimmt das Kolloid während der Lösung im Wasser sofort wieder O auf, und eine Sauerstoffbestimmung wäre wiederum fehlerhaft. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, ist es am vorteilhaftesten, einen indirekten Weg einzuschlagen, die Gase erst zu adsorbieren und dann durch Erhitzen im CO_2-Strom dieselben wieder auszutreiben und zur Messung zu bringen.

Ehe ich diese Versuche machte, stellte ich Nullversuche, ob etwa Wasserstoff oder Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser und längerer Berührung mit metallischem Quecksilber eine Adsorptionserscheinung zeigten, denn nach Bredig[1]) wirkt auch Quecksilber, z. B. H_2O_2 gegenüber, als Katalysator.

In eine Winkler-Hempel-Bürette, die mit gereinigtem Quecksilber gefüllt war, füllte ich 46,0 cm³ Sauerstoff [12° und 738 mm] und 10 cm³ destilliertes Wasser. Nach dreitägigem Stehen betrug das Gasvolum 47,0 cm³ [13° und 722 mm], so daß auf 0° und 760 mm reduziert eine Volumverringerung von 0,2 cm³ stattgefunden hat. Diese Volumverringerung von 0,2 cm³ findet ihre Erklärung in der Löslichkeit von O im Wasser, der Absorptionskoeffizient für O beträgt bei 15° = 0,029.

Der zweite Nullversuch, das Verhalten von Wasserstoff bei Gegenwart von Quecksilber betreffend, wurde in derselben Weise durchgeführt.

[1]) Bredig u. Weinmeyer, Dissert. Heidelberg 1903.

In eine Winkler-Hempel-Bürette, die mit gereinigtem Quecksilber gefüllt war, brachte ich 46,0 cm³ H_2 [13,5°, 723 mm] und 12 cm³ Wasser. Nach dreitägigem Stehen betrug das Gasvolum 45,4 cm³ [13° und 729 mm], so daß bei reduzierten Volumen eine Verringerung von 0,18 cm³ stattgefunden hat. Da der Absorptionskoeffizient für Wasserstoff 0,02 ist, die angewandte Menge H_2O = 12 cm³, ist auch diese Differenz durch die Löslichkeit des H in Wasser erklärt.

Die beiden Nullversuche verliefen also völlig negativ.

Ich schritt nun zu den eigentlichen Adsorptionsversuchen selbst, die ich ebenfalls in der Winkler-Hempel-Bürette ausführte, da dieser Apparat gestattet, sich jederzeit von dem Stand und Fortschreiten der Reaktion zu überzeugen.

Versuch I. 55,2 cm³ Wasserstoff wurden über gereinigtem Quecksilber mit einer Lösung von 0,05 g Palladium = 0,09 g kolloidalem Palladium (59,6 %) in 11,5 cm³ Wasser zusammengebracht [14,5° und 729 mm]. Das Gasvolum betrug nach:

45	Minuten	= 53,0	cm³
60	„	= 51,6	„
2	Stunden	= 50,6	„
3	„	= 49,0	„
14	„	= 48,8	„
16	„	= 48,6	„ [13° und 738 mm].

Auf Normalvolum reduziert betrug das

Anfangsvolum	= 49,45	cm³
Endvolum	= 44,37	cm³

so daß eine Adsorption von 5,08 cm³ H_2 stattgehabt hat.

Versuch II. Um zu ersehen, ob die Menge des adsorbierten Wasserstoffs zur angewandten Kolloidmenge im bestimmten Verhältnis steht, wandte ich nun die doppelte Menge desselben Präparates an. Der Versuch wurde demnach mit 0,18 g kolloidalem Palladium = 0,1 g Palladium (59,6 %) gelöst in 14,2 cm³ destilliertem Wasser und 39,8 cm³ H_2 [11° und 741,5 mm] begonnen.

Auffallend ist bei diesem Versuch die kurze Zeit, innerhalb welcher die Adsorption, zumal bei Beginn, erfolgte.

Das Gasvolum betrug nach:

5	Minuten	= 38,6	cm³
8	„	= 35,5	„
11	„	= 34,5	„
17	„	= 32,2	„
24	„	= 30,8	„
30	„	= 30,2	„
40	„	= 28,2	„
55	„	= 26,6	„
65	„	= 26,2	„
100	„	= 25,8	„ [9° und 741 mm].

Da auch nach 12 Stunden eine weitere Kontraktion nicht mehr eintrat, beschloß ich den Versuch. Die Volumina auf 0° und 760 mm reduziert:

Anfangs-Vol. = 36,83 cm³ H_2
End-Vol. = 24,07 cm³ H_2, ergibt eine Adsorption
von = 12,76 cm³ H_2, also etwas mehr als der doppelten Menge bei Versuch I.

Da nun ein Teil des bei Versuch I und II adsorbierten Wasserstoffs auch zur Katalyse des Sauerstoffs verbraucht sein konnte, den das Palladiumpräparat an sich hatte, war es vom größten Interesse zu

erfahren, wie viel H_2 durch diese Katalyse verbraucht war. Ich versuchte das dadurch nachzuweisen, daß ich die wasserstoffbeladene Kolloidlösung in einer CO_2-Atmosphäre erhitzte und den abgegebenen Wasserstoff im Azotometer über Kalilauge 1 + 1 auffing. Ich verwendete dazu folgenden Apparat: Ein weithalsiges Kölbchen war mit einem dreifach durchbohrtem Gummistopfen versehen, einerseits mit einem Kippschen CO_2-Apparat, anderseits mit einem Azotometer verbunden. Zwischen Kölbchen und Azotometer schaltete ich ein leeres Kölbchen ein, das durch Wasser gekühlt werden konnte. Durch die dritte Lochung des Gummistopfens am Kölbchen führte eine Kapillare, die nach außen mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen war. Nach mehrstündigem Durchleiten von CO_2 war der ganze Apparat luftfrei und ich konnte nun durch die Kapillare die 14,2 cm³ der wasserstoffbeladenen Kolloidlösung (aus Versuch II) vermittels einer Glasbrücke direkt aus der Winkler-Hempel-Bürette überfüllen. Durch Erhitzen im Paraffinbad auf 130° destillierte nun das Wasser in die vorgelegte und gekühlte Flasche, der Rückstand, das eintrocknende Kolloid, gab nun den Wasserstoff ab, der durch den CO_2-Strom in das Azotometer übergeführt wurde. Im Azotometer sammelten sich 14,2 cm³ [14° und 741 mm] Gas, reduziert auf 0° und 760 mm = 12,9 cm³.

Adsorbiert waren bei Versuch II = 12,76 cm³ H_2, so daß demnach kein H_2 zur Sauerstoffkatalyse verbraucht war.

Versuch III und IV. Ich wiederholte nun diesen Absorptionsversuch mit einem neuen Präparat von kolloidalem Palladium (52,89%), zweimal mit demselben Präparat und mit der gleichen Menge Kolloids.

Die Resultate differieren um 2,9 cm³, was darauf zurückzuführen ist, daß bei Versuch IV das Kolloid eine geringe Sedimentierung aufwies.

Versuch III. In der Winkler-Hempel-Bürette brachte ich 29 cm³ Wasserstoff [14°, 737 mm] mit 0,1 g Palladium = 0,188 g kolloidalem Palladium (52,89 %) über gereinigtem Hg zusammen. Das Kolloid war gelöst in 15,6 cm³ Wasser.

Das Gasvolum betrug:

Sofort nach Zugabe des Kolloids	= 28	cm³
Nach 15 Minuten	= 27,0	„
„ 10 „	= 26	„
„ 15 „	= 24,6	„
„ 30 „	= 21,0	„
„ 40 „	= 19,8	„
„ 50 „	= 18,8	„
„ 1 Stunde	= 17,4	„
„ 2 „	= 13,0	„
„ 15 „	= 12,0	„
„ 17 „	= 12,0	„

[End-Vol. = 8° und 738 mm].

Reduzierte Vol. zu Anfang	= 22,32	cm³
„ Ende	= 11,64	„
so daß demnach	= 14,68	cm³ H_2

adsorbiert wurden.

Versuch IV. In der Winkler-Hempel-Bürette brachte ich 32,7 cm³ Wasserstoff [14,5° und 735 mm] mit 0,1 g Palladium = 0,188 g kolloidalem Palladium (52,89 %) über gereinigtem Hg zusammen. Das Kolloid war gelöst in 12,8 cm³ Wasser.

Das Gasvolum betrug:

Sofort nach Zugabe des Kolloids	= 31,7	cm³
Nach 5 Minuten	= 31,0	„

nach	10	Minuten	= 30,4 cm³
nach 1 Stunde	45	„	= 25,0 „
nach	2	Stunden	= 24,2 „
„	3	„	= 20,5 „
„	5	„	= 18,0 „
„	7	„	= 18,8 „
„	20	„	= 19,4 „
„	22	„	= 19,4 „

[End-Vol. = 14° und 744 mm]

Reduzierte Vol. zu Anfang = 29,48 cm³

„ Ende = 17,70 „

so daß demnach = 11,78 cm³ H_2

adsorbiert wurden.

Bei Versuch III und IV versuchte ich nun aus der wasserstoffbeladenen Kolloidlösung durch Erhitzen im CO_2-Strom den Wasserstoff wieder zu gewinnen und benutzte dazu den bei Versuch II beschriebenen Apparat. Ich erhielt jedoch im Azotometer bei Versuch III nur 4,6 cm³ H_2, bei Versuch IV nur 3,5 cm³ H_2, den ich in der Explosionspipette als solchen analysiert hatte. Entweder war nun das Präparat so sauerstoffreich, daß der Rest von 10,08 cm³ H_2 bezw. von 8,28 cm³ H_2 zur Katalyse verbraucht war, oder die kolloidalen Präparate geben den Wasserstoff bei einer Temperatur von 120 bis 130° nicht vollständig ab.

Um letzteres feststellen zu können machte ich einen Versuch mit einem neuen Palladiumpräparat, dessen Sauerstoffgehalt ich vorher bestimmt hatte.

Versuch V. Ich löste 0,05 g Palladium = 0,076 g kolloidalem Palladium (65,00%) des Präparats in 11,1 cm³ H_2O und brachte die Lösung in der Winkler-Hempel-Bürette mit 35,0 cm³ H_2 [16° und 744 mm] zusammen.

Versuch VI. Ich löste 0,1538 g kolloidales Palladium = 0,1 g Palladium (65,00%), dessen Sauerstoffgehalt ich zu 2,03% bestimmt hatte, in 12,8 cm³ Wasser und brachte die Lösung in der Winkler-Hempel-Bürette über Hg mit 35,2 cm³ H_2 [16° und 744 mm] zusammen.

Die Gasvolumina verhielten sich folgendermaßen:

Versuch V.

Nach Zugabe des Kolloids		= 34,5	cm³
„ 5	Minuten	= 32,3	„
„ 10	„	= 31,0	„
„ 20	„	= 29,6	„
„ 30	„	= 28,4	„
„ 40	„	= 27,6	„
„ 50	„	= 27,2	„
„ 1	Stunde	= 26,8	„
„ 2	„	= 25,7	„
„ 3	„	= 25,2	„
„ 15	„	= 26,2	„
„ 16	„	= 26,2	„

[16° u. 743 mm].

Versuch VI.

Nach Kolloidzugabe		= 33,2	cm³
„ 5	Minuten	= 31,6	„
„ 10	„	= 30,0	„
„ 20	„	= 29,0	„
„ 30	„	= 27,6	„
„ 40	„	= 27,0	„
„ 50	„	= 26,0	„
„ 1	Stunde	= 25,0	„
„ 2	„	= 21,6	„
„ 3	„	= 20,0	„
„ 4	„	= 19,0	„
„ 16	„	= 18,4	„
„ 17	„	= 18,4	„

[16° und 743 mm].

Auf 0° und 760 mm reduziert, erhalten wir für

Versuch V: Anfangs-Vol. = 31,82 cm³
End-Vol. = 23,77 cm³
= 8,05 cm³ H_2,

Versuch VI: Anfangs-Vol. = 32,01 cm³
End-Vol. = 16,65 cm³
= 15,36 cm³ H_2,

so daß also die doppelte Menge kolloidalen Palladiums fast ganz genau die doppelte Menge H_2 adsorbiert hatte.

Ich versuchte nun (wie bei Versuch II beschrieben) aus der wasserstoffbeladenen (15,36 cm³ H_2) Kolloidlösung von Versuch VI durch Erhitzen im CO_2-Strom den Wasserstoff wieder zu gewinnen und im Azotometer zu messen.

Ich erhielt jedoch im Azotometer, trotz mehrstündigen Erhitzens der Kolloidlösung im CO_2-Strom auf 130°, nur 2,94 cm³ (red. Vol.) H_2, der durch die Analyse als solcher nachgewiesen wurde. Da nun das Präparat 2,03% Sauerstoff enthielt, wären für 0,1 g Palladiumkolloid 1,42 cm³ O vorhanden, die 2,84 cm³ Wasserstoff zur Katalyse verbrauchten. 2,94 cm³ H_2 waren durch Erhitzen im CO_2-Strom wieder erhalten worden, so daß von den adsorbierten 15,36 cm³ H_2 immer noch 9,58 cm³ H_2 restieren, die ich nicht nachzuweisen vermochte.

Auf diesem Wege die absolute Menge adsorbierten Wasserstoffs festzustellen, war also nicht möglich, wodurch das verschiedene Verhalten der Kolloide einerseits, das Festhalten des adsorbierten Wasserstoffs anderseits bedingt ist, konnte ich somit nicht erklären.

Versuch VII. Ehe ich weiterschritt, diese Erscheinungen aufzuklären, war es doch von Interesse zu er-

fahren, ob vielleicht die Eiweißkomponente der Kolloide, in dem Falle das protalbinsaure Natron, durch den Wasserstoff in irgend einer Weise reduziert würde. Ich stellte deshalb einen diesbezüglichen Versuch an, indem ich in einer Winkler-Hempel-Bürette über Quecksilber 0,05 g Palladium (65 % Präparat) = 0,076 g kolloidales Palladium und 0,1 g protalbinsaures Natron gelöst in 10,6 cm³ Wasser mit 56,4 cm³ H_2 [12° und 736 mm] zusammenbrachte. Es trat in der üblichen Weise innerhalb kurzer Zeit die Wasserstoffadsorption durch das Kolloid ein, nach 15 Stunden blieb jedoch das Gasvolum konstant bei 47,6 cm [14,5° und 735 mm]. Die reduzierten Vol. ergeben ein Anfangs-Vol. = 51,57 cm³

„ End Vol. = 43,00 cm³

mithin eine Adsorption von 8,57 cm³

Wasserstoff, die aber durch 0,05 Palladium bereits wiederholt bestätigt ist, so daß durch die organische Komponente ein Wasserstoffverbrauch nicht nachzuweisen war.

Nachdem nach Versuch VII auch diese Möglichkeit einer Wasserstoffbindung ausgeschlossen war, ging ich nach folgender Überlegung vor. Ist nach der Wasserstoffadsorption der dem Präparat adsorbierte Sauerstoff zu Wasser katalysiert, so könnte eventuell durch Zufügen von Sauerstoff die restierende Wasserstoffmenge gefunden werden. Ich mußte mir dabei allerdings selbst den Einwurf machen, daß auch dieser Weg eine genaue Messung der adsorbierten Wasserstoffmenge nicht ermöglichen kann, da sicher zu erwarten war, daß das kolloidale Palladium, nicht nur wenn es wasserstoffbeladen ist, den nachher zugegebenen Sauerstoff katalysieren, sondern auch noch weiter Sauerstoff adsorbieren wird. Wie der Versuch VIII

zeigt, traten jedoch ganz andere Erscheinungen auf, die sich ebenso deutlich zeigten, als ich den umgekehrten Weg einschlug und erst O_2 und dann H_2 auf kolloidales Palladium einwirken ließ.

Versuch VIII. In einer Winkler-Hempel-Bürette, die mit gereinigtem Quecksilber gefüllt war, brachte ich eine Lösung von 0,0769 g kolloidalem Palladium (65,00 %) = 0,05 g Palladium in 11,0 cm³ Wasser mit 35,0 cm³ H_2 [16° und 744 mm] zusammen. Die Adsorption erfolgte in folgenden Zeiten:

Nach	5	Minuten	Vol. =	32,2 cm³	H_2
„	10	„	„ =	31,0	„
„	15	„	„ =	30,4	„
„	20	„	„ =	30,0	„
„	30	„	„ =	28,2	„
„	60	„	„ =	26,8	„
„	2	Stunden	„ =	25,7	„
„	3	„	„ =	25,2	„
„	4	„	„ =	25,2	„
„	17	„	„ =	26,2	„ [16° u. 477 mm]

Die reduzierten Vol. sind zu Anfang = 31,82 cm³
„ Ende = 23,77 cm³
so daß die 0,05 g Palladium = 8,05 cm³ H_2 adsorbiert hatten, ein Resultat, das ja mit den früheren Befunden übereinstimmt. Ich ließ nun durch Heben des Niveaurohres allen überstehenden Wasserstoff aus der Winkler-Hempel-Bürette austreten und saugte sofort durch Senken des Niveaurohres 70,8 cm³ Luft [18° und 740 mm] ein, da ich vermutete, der Luftsauerstoff würde wegen seiner Verdünnung leichter katalysiert als reiner Sauerstoff. Das Volum nahm jedoch innerhalb 36 Stunden nur bis auf 68,0 cm³ ab [15° und 743 mm], wo es konstant blieb. Auf 0° und 760 mm reduziert ergibt das

ein Anfangs-Vol. von 63,62 cm³ und
ein End-Vol. „ 61,94 cm³
so daß nur 1,68 cm³ Sauerstoff katalysiert wurden, während nach der Menge des adsorbierten Wasserstoffs 4,02 cm³ hätten katalysiert werden müssen. Wie diese Erscheinung zu erklären ist, konnte ich nicht feststellen und ich konnte nur noch annehmen, daß das Kolloid durch das Beladen mit Wasserstoff gelähmt worden sei. War das nicht der Fall, dann mußte das Kolloid, nachdem die Luft entfernt war, den aufgenommenen Sauerstoff nach Zugabe von Wasserstoff wieder zu H_2O katalysieren. Dies nachzuweisen, ersetzte ich nun die Luft in der Winkler-Hempel-Bürette durch 30 cm³ H_2 [14° und 722 mm]. Nach zwei Tagen blieb das Vol. konstant auf 28,5 cm³ [12,5° und 743 mm], so daß bei reduzierten Vol. (27,41 cm³ und 26,15 cm³) nur 1,26 cm³ Wasserstoff statt der erwarteten 3,36 cm³ katalysiert wurden.

Die katalytische Wirkungskraft des Kolloids mußte also offenbar gelähmt sein.

Diese Annahme fand wiederholt Bestätigung, so besonders bei den folgenden Versuchen, bei denen ich in umgekehrter Folge vorging und erst Sauerstoff und dann Wasserstoff auf die kolloidalen Palladiumpräparate einwirken ließ.

Versuch IX. In einer Winkler-Hempel-Bürette brachte ich über Quecksilber eine Lösung von 0,0986 g kolloidalem Palladium = 0,0521 g Palladium (52,89 %) in 11,8 cm² Wasser mit 30,8 cm³ Sauerstoff zusammen [13° und 744 mm].

Das Vol. änderte sich:
Nach 10 Minuten betrug = 30,4 cm³
„ 30 „ „ = 30,2 „

nach 5 Stunden betrug = 30,0 cm³
„ 21 „ „ = 30,2 „ [15° und 744 mm].

Reduziert auf 0° und 760 mm betragen die Vol.:

Anf.-Vol. = 28,35 cm³
End-Vol. = 27,55 cm³, so daß nur eine Adsorption
von = 0,8 cm³ Sauerstoff stattgefunden hat.

Auffallend ist im Verhältnis zu Wasserstoff die ungleich langsamere und geringere Adsorption. Ich ließ nun aus der Bürette den Sauerstoff vollständig austreten und gab 36,8 cm³ Wasserstoff [15° und 744 mm] dazu. Bereits während der Zugabe der vorher gemessenen Menge Wasserstoff trat eine Kontraktion auf 33,6 cm³ ein. Das Gasvolum betrug in folgender Zeit:

Nach	2	Minuten	= 31,4 cm³
„	3	„	= 29,8 „
„	4	„	= 28,8 „
„	15	„	= 28,0 „
„	30	„	= 27,2 „
„	35	„	= 26,0 „
„	90	„	= 25,0 „
„	150	„	= 24,0 „
„	210	„	= 23,6 „
„	260	„	= 23,2 „
„	17	Stunden	= 23,2 „ [14° und 744 mm].

Bei 0° und 760 mm sind Anfangsvol. = 33,56 cm³
Endvol. = 21,26 cm³, so daß
adsorbiert bezw. katalysiert waren = 12,30 cm³
Wasserstoff.

Da nun der Sauerstoffgehalt des Präparates zu 2,44 % analysiert war, 0,8 cm³ Sauerstoff noch dazu adsorbiert waren, so war offenbar wieder ein Überschuß von Wasserstoff adsorbiert worden. Dem Sauer-

stoffgehalt des Präparates entsprechen für die angewandten 0,05 g Palladium = 0,85 cm³ O, weiter dazu adsorbiert wurden 0,8 cm³, so daß 1,65 cm³ Sauerstoff katalysiert wurden. Da hierzu 3,30 cm³ H_2 nötig waren, sind 9,00 cm³ H_2 adsorbiert worden.

Dies nachzuweisen setzte ich den Versuch fort, indem ich den Wasserstoff durch Heben der Niveauröhre wieder entfernte und nun 46 cm³ Sauerstoff (14° und 744 mm) wieder dazutreten ließ, in der Annahme, daß nun wieder der Sauerstoff katalysiert werden müßte. Das war aber nicht der Fall, das Volum des Sauerstoffs wurde nur ganz langsam verändert und es wurden nur 2,02 cm³ O katalysiert.

Nach	10	Minuten	betrug es	= 45,2	cm³
„	1	Stunde	„ „	= 44,1	„
„	3	„	„ „	= 43,8	„
„	5	„	„ „	= 43,6	„
„	9	„	„ „	= 43,2	„
„	21	„	„ „	= 42,8	„

[8,5 und 743 mm].

Reduziert: Anfangs-Vol. = 42,14 cm³
End-Vol. = 40,12 „
2,02 cm³ Sauerstoff.

Da diese Erscheinung auffallend war und mit den bei Versuch VIII erwähnten Ermüdungserscheinungen identisch schien, setzte ich den Versuch noch weiter fort, indem ich den Sauerstoff wieder entfernte und neuerdings Wasserstoff einwirken ließ. Es mußten dann 4,04 cm³ Wasserstoff katalysiert werden. Ich gab nun hinzu: 38 cm³ Wasserstoff (8,5° und 743 mm). Das Vol. betrug:

Nach 10 Minuten = 37,8 cm³
„ 45 „ = 37,2 „

nach 85 Minuten = 36,6 cm³
„ 4 Stunden = 35,6 „
„ 6 „ = 34,8 „
„ 18 „ = 35,8 „ (15° und 743 mm).
Bei 0° und 760 mm = Anf.-Vol. = 35,64 cm³
= Endvol. = 32,95 „, so daß also nur 2,69 cm³ Wasserstoff katalysiert wurden.

Das Kolloid war also nicht mehr imstande, die katalytische Wirkung zu entwickeln, wie zu Anfang. Ich überließ nun die Kolloidlösung drei Tage ruhig an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst und behandelte sie nach dieser Zeit wieder in der Winkler-Hempel-Bürette mit Wasserstoff. Allein das kolloidale Palladium verhielt sich völlig indifferent dagegen, es trat überhaupt keine Reaktion mehr ein.

Nun versuchte ich das Kolloid dadurch zu regenerieren, daß ich es mit verdünnter Salzsäure fällte, nachwusch auf dem Filter und dann in ganz verdünnter ($^1/_{10}$ N) Natronlauge wieder löste.

Ein Versuch, mit der so wiederhergestellten Kolloidlösung in der Winkler-Hempel-Bürette Wasserstoff zu adsorbieren oder zu katalysieren, verlief vollständig negativ.

Versuch X. Ein analoger Versuch mit einem Präparat mit 65,00% kolloidalem Palladium verlief folgendermaßen:

In einer Winkler-Hempel-Bürette ließ ich über reinigtem Quecksilber 32,0 cm³ Sauerstoff [16° und 743 mm] auf eine Lösung von 0,076 g kolloidalem Palladium = 0,05 g Palladium in 11,8 cm³ Wasser einwirken. Das Vol. betrug:

Nach 15 Minuten = 31,0 cm³
„ 30 „ = 30,8 „
„ 45 „ = 30,6 „
„ 2 Stunden 45 = 30,0 „
„ 4 „ = 29,8 „
„ 18 „ = 30,4 „ [15° und 743 mm].

Red.Vol. = Anfangs-Vol. = 29,47 cm³
End-Vol. = 27,71 „ , so daß demnach
= 1,76 cm³ Sauerstoff adsorbiert werden.

Ich ließ nun den Sauerstoff aus der Bürette austreten und ersetzte ihn durch 30,0 cm³ Wasserstoff [14° und 742 mm]. Das Vol. betrug:

Nach 2 Minuten = 29,0 cm³
„ 7 „ = 28,0 „
„ 12 „ = 27,4 „
„ 30 „ = 26,6 „
„ 1 Stunde = 25,6 „
„ 2½ „ = 24,7 „
„ 5 „ = 23,4 „
„ 8 „ = 22,9 „
„ 22 „ = 20,2 „ [13° und 743 mm].

Auf 0° und 760 mm = Anfangsvol. = 27,41 cm³
= Endvolum = 18,57 „ , so daß
= 8,84 cm³ Wasserstoff durch Katalyse oder Adsorption verbraucht waren.

Da der Sauerstoffgehalt des Präparates zu 2,04% bestimmt war, entsprechen 0,75 cm³ O = 0,05 g Palladium. 1,76 cm³ O wurden vorher adsorbiert, so daß durch Katalyse 5,02 cm³ Wasserstoff verbraucht waren. Adsorbiert waren mithin nur 3,72 cm³ Wasserstoff.

Versuch XI. Nachdem der Versuch IX gezeigt hatte, daß kolloidales Palladium, das bereits mit Wasserstoff und darauffolgend mit Sauerstoff behandelt worden war, auch durch Ausfüllen des Kolloids und Wiederauflösen desselben in ganz verdünntem Alkali nicht wieder regeneriert werden kann, d. h. befähigt wird zu katalysieren, versuchte ich es auf dem Wege, das Kolloid, nachdem es gelähmt war, durch Eindunsten in vacuo zur Trockne und nachfolgendes Wiederauflösen zu regenerieren. Zu diesem Versuche löste ich 0,226 g kolloidales Palladium = 0,1 Palladium (44,25 %) in 15 cm³ destillierten Wassers unter Beifügen von 5 Tropfen $^1/_{10}$ KOH und behandelte es sodann mit Wasserstoff in der Winkler-Hempel-Bürette.

70 cm³ H_2 (15° und 742 mm)
66,8 „ Volum nach Zugabe der Kolloidlösung
54,6 „ nach 2 Minuten
52,8 „ „ 4 „
52,4 „ „ 6 „
51,6 „ „ 8 „
50,6 „ „ 21 „
48,2 „ „ 81 „
43,0 „ „ $17^1/_2$ Stunden
40,8 „ „ $20^1/_2$ „
35,6 „ „ $24^1/_2$ „ (16° und 737 mm).

Da das Volum konstant blieb, waren demnach 31,61 (reduziert 0° und 760 mm) cm³ Wasserstoff verbraucht worden. Nach den bisherigen Versuchen adsorbiert 0,1 g Palladium, ca. 12—14 cm³ Wasserstoff, die übrigen 17 cm³ sind offenbar zur Katalyse des dem Präparat eigenen Sauerstoffs verbraucht worden. Eine Sauerstoffbestimmung des Präparats vorzunehmen,

war mir unmöglich, da mir nichts mehr davon zur Verfügung stand.

Ich ließ nun den Wasserstoff aus der Bürette austreten und ersetzte ihn sofort durch eine gemessene Menge Sauerstoff.

50,8 cm³ Anfangsvolum (16,5° und 737 mm)
50,6 „ nach 3 Minuten
49,2 „ „ 23 „
47,4 „ „ 62 „
45,4 „ „ 3½ „
42,0 „ „ 49 „ (15° und 740 mm).

Das Volum blieb nun konstant, mithin waren katalysiert (red. Vol.) = 7,6 cm³ Sauerstoff. Es ist natürlich nicht möglich, damit festzustellen, daß nun durch diese verbrauchten 7,6 cm³ Sauerstoff eine entsprechende Menge vorher adsorbierten Wasserstoffs katalysiert worden wäre (15,2 cm³), denn nach dem bisherigen Verhalten des kolloidalen Palladiums müßte es nicht nur diese Katalyse bewirken, sondern noch weiterhin Sauerstoff adsorbieren. Um dies festzustellen entfernte ich deshalb den Sauerstoff wieder aus der Bürette und ersetzte ihn abermals durch Wasserstoff.

48,8 cm³ Wasserstoff Anfangs-Vol. (15° und 740 mm)
47,2 „ „ nach 20 Minuten
40,2 „ „ „ 4 Stunden
38,4 „ „ „ 6½ „
37,2 „ „ „ 28 „
37,8 „ „ „ 52 „ (13° und 735 mm).

Demnach waren (reduziert auf 0° und 760 mm) 9,9 cm³ Wasserstoff katalysiert worden, d. h. ein Teil davon kann zur Katalyse vorher adsorbierten Sauerstoffs verbraucht worden sein, ein anderer Teil aber neuerdings adsorbiert worden sein.

Ich füllte nun, nachdem ich den Wasserstoff entfernt hatte, wiederum Sauerstoff in gemessener Menge in die Bürette. Es wurden aber innerhalb zweier Tage nur mehr 1,5 cm³ (red. Vol.) Sauerstoff katalysiert.

Es waren also der Reihe nach

zuerst 31,61 cm³ Wasserstoff,
sodann 7,6 „ Sauerstoff,
„ 9,9 „ Wasserstoff und
endlich 1,5 „ Sauerstoff

katalytisch verbraucht worden.

Wäre im letzten Stadium ein absolut reines kolloidales Palladium resultiert, das weder H_2 noch O_2 adsorbiert hätte, dann ließen sich die vorausgehenden Volumina H_2 und O_2 folgendermaßen zerlegen:

31,61 cm³ Wasserstoff = 8,2 cm³ adsorbiert
und 23,4 cm katalysiert.
7,6 cm³ Sauerstoff = 3,5 cm³ adsorbiert
und 4,1 cm³ katalysiert.
9,9 cm³ Wasserstoff = 3,0 cm³ adsorbiert
und 6,9 cm³ katalysiert.
1,5 cm³ Sauerstoff = 1,5 cm³ katalysiert.

Das scheint aber wohl ausgeschlossen, denn die kolloidalen Palladiumpräparate der verschiedensten Darstellung adsorbierten pro 0,1 g Palladium ca. 12—14 cm³ Wasserstoff. Es ist offenbar eine Schwächung der katalytischen Kraft eingetreten und schließlich, wie aus dem Versuche hervorgeht, eine völlige Lähmung für Katalyse und Adsorption.

Ich versuchte nun das Kolloid zu regenerieren, indem ich die Lösung desselben aus der Bürette quantitativ herausspülte und nach der Filtration zuerst am Wasserbade einengte und schließlich in vacuo zur

Trockne brachte. Das trockene Kolloid brachte ich zur Wägung und wog sodann genau die Hälfte davon ab.

Diesen ersten Teil des Kolloids löste ich nun wieder in 10 cm^3 Wasser, das so behandelte Kolloid löste sich spielend leicht, bedeutend leichter sogar als das ursprüngliche Ausgangspräparat im Wasser, und behandelte es nun wieder in der Winkler-Hempel-Bürette mit Wasserstoff. Allein das Gasvolum blieb völlig unverändert, das Kolloid war auch auf diesem Wege nicht wieder befähigt worden, Wasserstoff zu adsorbieren.

Ich versuchte nun den zweiten Teil des zur Trockne gebrachten Kolloids dadurch zu regenerieren, daß ich das trockene Kolloid in einer U-Röhre im Wasserstoffstrom auf 50° erwärmte $^1/_2$ Stunde lang und dann im CO_2-Strom erkalten ließ.

So behandelt, löste ich nun das Kolloid in 10 cm^3 Wasser und ließ nun darauf Wasserstoff einwirken. Allein auch diesmal trat keine Spur einer katalytischen Wirksamkeit zutage.

Damit ist wiederum bestätigt, was Versuch IX zeigte, daß einmal erschöpftes oder gelähmtes kolloidales Palladium nicht mehr regenerierbar ist. Der Grund der Ermüdung ist mir unbekannt.

Versuch XII. Nachdem bei den vorhergehenden Versuchen die Wasserstoffadsorption stets in der Winkler-Hempel-Bürette vorgenommen worden war und ein genauer Einblick in das Zeitverhältnis, in dem die Adsorption stattfand, deshalb[1]) nicht gewonnen werden

[1]) Zur Erzielung größerer Oberfläche brachte ich die Bürette stets in horizontale Lage. Da dieselbe nun beim Ablesen des Volums in senkrechte Lage gebracht wurde, fand eine ungleiche Erschütterung und Mischung von Gas und Kolloidlösung statt.

konnte, prüfte ich das Verhältnis der Adsorption in Bezug auf die Zeit durch folgenden Versuch. Ich löste 0,339 g kolloidales Palladium = 0,15 g Palladium (44,25 %) in 23 cm³ Wasser und brachte diese Lösung in eine Glaswanne, die mit Wasserstoff gefüllt und mit der Winkler-Hempel-Bürette verbunden war. [Beschreibung des Apparates siehe 4. Teil dieser Arbeit.]

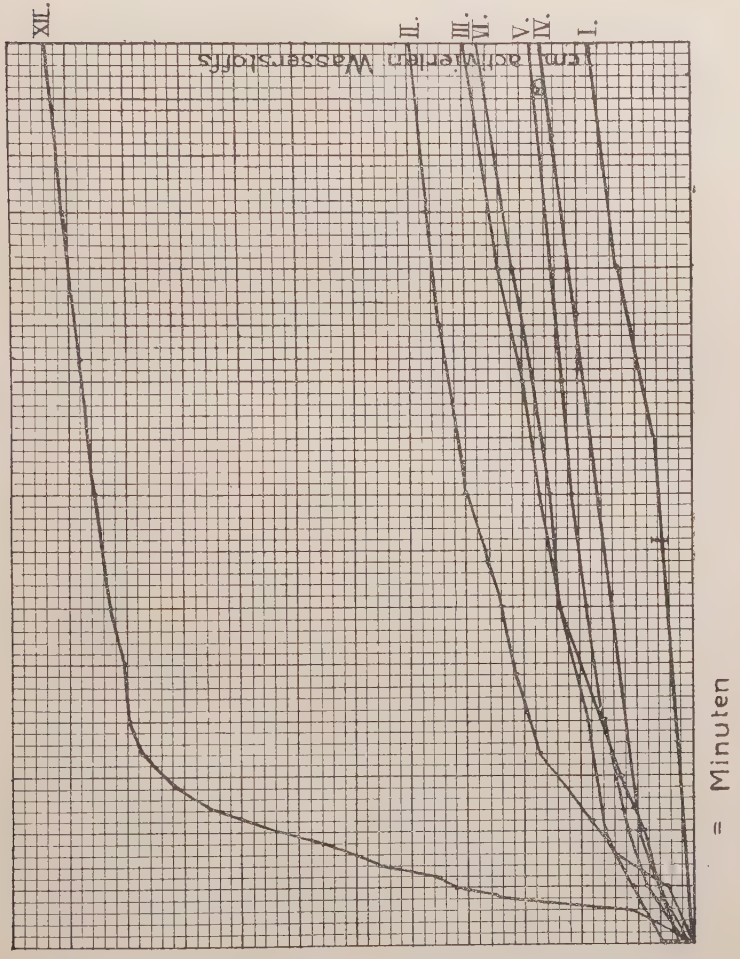
Sofort nach Zugabe der Kolloidlösung setzte ich die Glasente durch einen Schüttelapparat in Bewegung und hielt sie fortdauernd bis zur Beendigung des Versuches in Bewegung.

78 cm³ H_2 Anfangsvolum (16,5° und 737 mm)
74,4 „ „ während der Zugabe der Lösung des Kolloids = 3 Minuten.
66,6 „ „ nach 4 Minuten
63,8 „ „ „ 5 „
60,8 „ „ „ 6 „
57,4 „ „ „ 7 „
53,4 „ „ „ 9 „
48,0 „ „ „ 12 „
46,8 „ „ „ 14 „
45,2 „ „ „ 17 „
44,4 „ „ „ 25 „
43,2 „ „ „ 40 „
42,0 „ „ „ 65 „
39,8 „ „ „ 4 Stunden
31,4 „ „ „ 42 „ (13° und 740,5 mm).

Was die Dauer der Adsorption betrifft, so geht aus nachfolgender Kurve bezw. graphischen Darstellung der Versuche I—VI und XII klar hervor, welch augenfälliger Unterschied durch das Schütteln der Kolloidlösung sich ergibt. Von den adsorbierten 41,2 cm³ H_2 sind rund 33 cm³ innerhalb der ersten 20 Minuten

adsorbiert, der Rest wurde dann langsam, fast gleichmäßig aufgenommen.

Die übrigen 6 Versuche zeigen mit Ausnahme von Versuch II, bei welchem ebenfalls innerhalb 15 Mi-



nuten $^2/_3$ des adsorbierten Wasserstoffs bereits aufgenommen waren, einen fast gleichen Verlauf in einer Intensitätsstärke. Die auffällige Anfangsgeschwindigkeit der Adsorption rührt davon her, daß die Katalyse

Sauerstoff-Wasserstoff rascher vor sich geht, als die Adsorption des Wasserstoffs, immerhin zeigt Versuch XII aber deutlich, daß die Schüttelbewegung eine merkliche Beschleunigung der Adsorption hervorruft, event. sogar eine quantitative Erhöhung derselben bewirkt. Anders geht aus der graphischen Darstellung, wie aus den Versuchen I—VI hervor, daß die bei denselben verwendeten 3 Präparate verschiedener Darstellung eine bedeutende Übereinstimmung in Bezug auf ihre Adsorptionsfähigkeit zeigen, was bei den früheren Versuchen nicht gefunden wurde. Die drei Präparate wurden aus demselben Palladiumchlorür hergestellt, als Schutzkomponente diente protalbinsaures Natron, zur Reduktion Hydrazinhydrat.

Der Gehalt derselben an Hydrosol differiert relativ wenig, er beträgt 52,89%, 59,60% und 65,00% Palladiumhydrosol.

Die Feststellung des zeitlichen Verlaufs der Wasserstoffadsorption ist natürlich nur eine relative, d. h. bei den verschiedenen Versuchen unter den gleichen Bedingungen festgestellte Zeit. Durch das wiederholte Ablesen des Volumens des Gases war jedesmal eine Erschütterung des Apparates, bezw. ein Mischen des Gases mit der Kolloidlösung erzeugt. Dadurch wurden dem Gase immer neue Oberflächen der Palladiumlösung geboten und die Adsorption günstig beeinflußt. Ich konnte diese Annahme auch noch später (siehe IV. Teil Benzonitrilversuch) an der Hand von Versuchen beweisen, abgesehen von Versuch XII, der eben besprochen wurde.

Bei der Betrachtung der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs muß ich darauf hinweisen, daß auch diese Zahlen, die in der folgenden Tabelle in der

V. Gruppe stehen, nicht die absolute Menge adsorbierten Wasserstoffes zum Ausdruck bringen, da ein, wenn auch sehr kleiner Teil desselben zur Katalyse des Sauerstoffs verbraucht wurde, den das jeweilige Präparat besaß.

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields[1]) haben gefunden, daß feinst verteiltes Palladiumschwarz 873 Vol. Wasserstoff auf ein Volum Palladium aufzunehmen vermag.

C. Paal und C. Amberger[2]) haben nun nachgewiesen, daß die von C. Paal hergestellten kolloidalen Palladiumpräparate imstande sind, in festes Palladiumwasserstoffhydrosol übergeführt zu werden. In einer Reihe von Versuchen stellten sie für festes Palladiumwasserstoffhydrosol eine Aufnahmefähigkeit von 420 Vol. Wasserstoff auf 1 Volum Palladium fest.

Bei den von mir ausgeführten Versuchen liegt nun nach C. Paal (l. c.) dieser kolloidale Palladiumwasserstoff in Lösung vor. Da aber in Lösung dem Kolloid die größtmögliche Oberfläche gegeben ist, ist eine dementsprechend größere Adsorption von Wasserstoff zu erwarten gewesen. Dies hat sich auch bestätigt gefunden und die nachstehende Tabelle gibt für die einzelnen Präparate die erhaltenen Werte. Bei der großen Gleichheit der Adsorption kann wohl als Mittelwert der Wasserstoffadsorption 1780 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Palladiumhydrosol angegeben werden. Versuch I, der auch bezüglich des Adsorptionsverlaufes sich von den andern Versuchen unterscheidet, ist dabei nicht in Betracht gezogen. Zieht man auch Ver-

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie 16. 325. Zeitschrift f. phys. Chemie 26. 109.

[2]) Ber. 38. 1398 (1905).

such I mit in Rechnung, stellt sich der Durchschnittswert der Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff auf 1700 : 1.

Bei Berechnung der in letzter Vertikalreihe angegebenen Werte beziehen sich die Zahlen nicht auf die angewandte Menge Substanz, sondern das in dieser vorhandenen Palladiumhydrosol, ebenso in der vorletzten Vertikalreihe. Die Berechnung geschah wie im II. Teil dieser Arbeit angegeben.

Versuch	Präparat	Gewicht der Substanz	Darin enthalt. Pd-hydrosol	Adsorptionsdauer in Stunden	Adsorbierte cm^3 Wasserstoff corr. 0° u. 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Pd-hydrosol	Atomverhältnis Pd : H
	%	g	g				
I.	59,6	0,0839	0,05	14	5,08	1218	0,96:1
II.	59,6	0,1678	0,1	1 h 40′	12,76	1529	1,2 :1
III.	52,89	0,188	0,1	2	14,68	1760	1,4 :1
IV.	52,89	0,188	0,1	3	11,78	1413	1,1 :1
V.	65,00	0,0769	0,05	2	8,05	1930	1,5 :1
VI.	65,00	0,1538	0,1	4	15,36	1844	1,4 :1
VII.	65,00	0,0769	0,05	1	8,57	2055	1,6 :1
VIII.	65,00	0,0769	0,05	2	8,05	1930	1,5 :1

Nach den angegebenen Zahlen besitzt also das gelöste Palladiumhydrosol eine bedeutend größere Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff als das feste Hydrosol, und zwar die vierfache für den höchst gefundenen Wert bei festem Hydrosol. Diese Tatsache dient zur Erklärung für die bedeutend intensivere katalytische Wirksamkeit des kolloidalen Palladiums in Lösung im Vergleich zu dessen Wirkung, wenn es als festes Hydrosol zur Anwendung gelangt.

Was nun die Adsorption von Sauerstoff betrifft, so geht aus den Versuchen VIII, IX und X hervor, daß dieselbe bedeutend geringer ist als die von Wasserstoff. Versuch VIII zeigt eigentlich mehr im ersten Stadium das Bild der Sauerstoff-Wasserstoffkatalyse, die ja enorm rasch verläuft und nur bei

dieser Verdünnung des Sauerstoffs als Luftsauerstoff langsam vor sich ging.

Bei Versuch IX und X dagegen ist die direkte Sauerstoffadsorption ersichtlich. Die Dauer, d. h. die dazu nötige Zeit ist bedeutend mehr als bei Wasserstoffadsorption, die Menge des adsorbierten Sauerstoffs beträgt auch kaum den vierten Teil der bei Wasserstoff gefundenen.

Während wir bei Versuch IX auf 1 Vol. Palladium 395 Vol. Sauerstoff berechnen können, kommen wir bei Versuch X auf 388 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. Palladium. Immerhin sind die beiden Resultate einander sehr nahestehend, wenn man in Betracht zieht, daß die beiden Versuche mit verschiedenen Präparaten und verschiedenen Mengen derselben gemacht sind.

Berechnet man das Atomverhältnis zwischen Palladium und Sauerstoff. so findet sich bei Versuch IX ein der Formel $PdO_{4,8}$, bei Versuch X ein der Formel $PdO_{4,9}$ entsprechendes.

Zum Vergleiche war es schließlich nicht uninteressant zu untersuchen, ob auch frisch hergestelltes Palladiumschwarz befähigt ist, Wasserstoff zu adsorbieren.

Ich stellte den Versuch in der mit der Hempel-Bürette verbundenen Glasente an (siehe Versuch XII), um eine Berührung des Quecksilbers mit dem Palladiumschwarz zu verhindern. 0,1 g frisch hergestelltes Palladiumschwarz suspendierte ich in 10,5 cm^3 Wasser und brachte dieselben sodann in den mit H_2 beschickten Apparat. Den Apparat setzte ich von Anfang an mittels Schüttelapparates in heftige Bewegung, um zu vermeiden, daß das Schwarz sich am Boden der Glaswanne absetze und so der Berührung mit dem Gase entzogen würde.

66,2 cm³ H_2 (734 mm und 16,5°)
64,2 cm³ H_2 nach 3 Minuten
63,8 „ „ „ 5 „
62,6 „ „ „ 10 „
60,0 „ „ „ 20 „
58,6 „ „ „ 95 „
54,0 „ „ „ 25 „ (16° u. 735 mm).

Da hier Volumkonstanz eintrat, unterbrach ich den Versuch, bei dem also reduz. (0° und 760 mm) = 10,8 cm³ H_2 adsorbiert bezw. katalysiert worden waren, während 0,1 g Palladium in Form unserer kolloidalen Präparate ca. 12—14 cm³ H_2 adsorbieren.

IV. Adsorption von Kohlenoxyd durch kolloidales Palladium.

Zur Untersuchung, ob die mit lysalbin- oder protalbinsaurem Alkali hergestellten kolloidalen Palladiumpräparate auch Kohlenoxydgas zu adsorbieren vermögen, benutzte ich wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Wasserstoff bezw. Sauerstoff eine mit vorher gereinigtem Quecksilber beschickte Winkler-Hempel-Bürette.

Ich füllte dieselbe mit 41 cm³ CO-Gas (18° und 736,5 mm) und brachte durch Senken der Niveauröhre eine Lösung von 0,1 g Palladium = 0,188 g kolloidales (52,89 %) Palladium in 11,8 cm³ destilliertem Wasser dazu. Während der Zugabe der Kolloidlösung kontrahierte sich das Gasvolum auf 40,4 cm³ und betrug in nachfolgenden Zeiten:

Nach 5 Minuten = 39,6 cm³
„ 10 „ = 38,6 „
„ 20 „ = 38,0 „
„ 37 „ = 37,2 „

nach	55	Minuten	= 36,6	cm³	(15,5°)
„	1	Std. 30′	= 36,0	„	
„	2	„ 30′	= 35,0	„	(14,5°)
„	3	„	= 34,4	„	
„	4	„	= 33,8	„	(12,5°)
„	17	„	= 34,2	„	(15°)
„	23	„	= 34,0	„	(15° u. 718 mm).

Die reduzierten Vol. betragen:

Anf.-Vol. = 36,5 cm³

End-Vol. = 30,1 cm³

so daß = 6,4 cm³ CO verbraucht waren. Wie der zeitliche Verlauf der Katalyse zeigt, ist in der ersten Stunde bereits über die Hälfte des Gases verbraucht worden, während der Rest in den nachfolgenden drei Stunden nur sehr langsam adsorbiert wurde. Es deutet das offenbar darauf hin, daß primär eine Katalyse zwischen Palladiumsauerstoff und Kohlenoxyd zu Kohlensäure stattgefunden hat, und erst sekundär eine allerdings sehr geringe Menge von CO adsorbiert wurde.

Die Untersuchung des überstehenden Gases ergab auch dementsprechend in 34 cm³ (korr. 30,1 cm³) folgende Werte:

2,07 cm³ CO_2 (Adsorption durch KOH)
1,05 cm³ N_2
26,98 cm³ CO (Adsorp. durch Ammoniakkupferchlorür)

30,10 cm³ Gas.

Die gefundenen 2,07 cm³ CO_2 sind entstanden aus 1,05 cm³ O, der im CO-Gas vorhanden war, und 2,1 cm³ CO-Gas. 2,46 cm³ CO waren nötig für den im Präparat enthaltenen Sauerstoff zur Katalyse (Sauerstoffgehalt des Präparates war zu 2,00 % bestimmt), so

daß von den verbrauchten 6,4 cm^3 CO tatsächlich nur 1,83 cm^3 CO adsorbiert waren.

Beim Versuche in dem früher beschriebenen Apparat durch Destillation im CO_2-Strom das adsorbierte Gas wieder zu gewinnen, erhielt ich im Azotometer 2,04 cm^3 (korr.) durch Kupferchlorürlösung adsorbierbares Gas.

Im Verhältnis zu Wasserstoff und Sauerstoff ist das kolloidale Palladium demnach nur in ganz geringem Maße befähigt, Kohlenoxydgas zu adsorbieren.

Die Dichte des Palladiums = 12 angenommen, entspräche die verbrauchte Anzahl von 1,83 cm^3 CO-Gas auf 1 Vol. Palladium = 220 Vol. CO-Gas. E. Harbeck und G. Lunge[1]) haben festgestellt, daß nach Löwe dargestellter Palladiummohr imstande ist, auf 1 Vol. Palladium = 36 Vol. CO zu verbrauchen und zwar nehmen die Verfasser an, daß nicht eine Adsorption, sondern eine chemische Verbindung vorliege.

V. Protalbinsaures Na + CO_2.

Um nachzuweisen, ob das Alkali des protalb. Natrons etwa CO_2 zu binden vermöge, löste ich 0,1 g protalb. Na in 10,8 cm^3 H_2O und gab diese Lösung in eine W.-H.-Bürette, in der sich 35,2 cm^2 CO_2 befanden. (13° und 744 mm.) Das Gasvolum ging innerhalb $1^1/_2$ Stunden auf 24,4 cm^3 zurück, bis es konstant blieb. Reduziert auf 0° und 760 mm beträgt das

Anf.-Vol. = 32,40 cm^3
End-Vol. = 22,25 cm^3

Adsorbiert waren also = 10,15 cm^3

eine Gasmenge, die dem Adsorptionskoeffiz. für CO_2 in H_2O gleichkommt: a = 0,9398.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 16. 50.

II. Teil.

Reduktionsversuche mittels durch kolloidale Metalle der Platingruppe aktivierten Wasserstoffes.

Dulong und Thénard (l. c.) haben bereits 1828 festgestellt, daß Körper wie Kohle, Bimsstein, Glas, Porzellan und alle Metalle das Vermögen besitzen, direkt Gase zu vereinigen. Eine große Reihe von Versuchen (s. Einleitung) hat endlich das Ergebnis geliefert, daß speziell Metalle wie Platin, Palladium in feinster Verteilung. als sog. Mohre, imstande sind, Reaktionsbeschleunigungen herbeizuführen, also in hohem Grade katalytisch zu wirken. In neuester Zeit ist es neben Bimsstein und Kohle[1]) besonders feinverteiltes Nickel[2]), mit dessen Hilfe besonders Reduktionserscheinungen studiert und gefunden wurden, doch hat sich gezeigt, daß die zu reduzierenden Substanzen nur in Gasform bei Anwesenheit von Wasserstoff mit dem Metall und nur bei höheren Temperaturen, bei Kupfer z. B. nur in der Glühhitze, in Berührung gebracht, in Reaktion treten.

Wie bereits erwähnt, war es nun C. Paal und C. Amberger (l. c.) gelungen, Wasserstoff durch kolloidales Palladium zu aktivieren und zwar mittels des flüssigen Hydrosols dieses Elementes und bei Zimmertemperatur. Wie aus dem ersten Teil vorliegender Arbeit ersichtlich, ist das nach Paal und Amberger (l. c.) unter Anwendung von protalbinsaurem Natron dargestellte Palladiumsol, das durch

---

[1]) Chem. Zentralbl. 78. 1181 (1907).

[2]) Chem. Zentralbl. 78. 1181 (1907).

Wasserstoffadsorption in kolloidalen Palladiumwasserstoff[1]) überzugehen vermag, imstande, Wasserstoff zu adsorbieren und zwar viel mehr, wie das feste Hydrosol oder wie Palladiummohr[2]). Die Aktivierung des Wasserstoffes in den von Paal und Amberger berichteten Versuchen muß daher wohl durch intermediär entstandenes flüssiges Palladiumwasserstoffhydrosol erklärt werden, das sofort den Wasserstoff wieder abgibt und auf die gelöste reduzierbare Substanz überträgt.

Gerade der Umstand, daß die von Paal und Amberger dargestellten kolloidalen Metalle der Platingruppe in flüssigem und festem Zustand kolossal beständig sind und selbst bei hoher Konzentration unbeschadet auf Temperaturen bis zu 120° längere Zeit erhitzt werden können, ließ diese Kolloide für Reduktionsversuche besonders geeignet erscheinen. Nachdem Paal und Amberger bereits (l. c.) in den schon erwähnten Berichten quantitative Reduktionsversuche mittels durch kolloidales Palladium aktivierten Wasserstoff beschrieben, in denen sie von bestimmten Mengen Nitrobenzol und kolloidalem Palladium ausgehend, die nach dreistündigem Einleiten von Wasserstoff entstandenen Mengen Anilins bestimmten und daraus die zur Reduktion erforderlichen Quantitäten des aktivierten Wasserstoffs ermittelten, war es von großem Interesse zu untersuchen, ob alle nach Paal und Amberger dargestellten Kolloide der Platingruppe[3]) die Eigenschaft besitzen, Wasserstoff zu aktivieren.

In erster Linie erweiterte ich die von Paal und

[1]) Ber. 38. 1402 (1905).

[2]) Ber. 38. 1394 (1905).

[3]) Ber. 37. 124; 38. 1398; 40. 1392.

Amberger (l. c.) angestellten Versuche über die Aktivierung des Wasserstoffes durch kolloidales Palladium und untersuchte dann die Kolloide von Platin, Iridium und Osmium auf ihre Fähigkeit, Wasserstoff zu aktivieren. Schließlich zog ich auch der Vollständigkeit halber kolloidales Silber und Gold nach C. Paal[1]) und die rote Modifikation von kolloidalem Kupfer nach Paal und Leuze[2]) in den Kreis der Untersuchung.

I. Versuche mit kolloidalem Palladium.

Paal und Amberger fanden bei den oben erwähnten Versuchen „über die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium", daß die Reduktionswirkung mit steigender Menge des Katalysators und erhöhter Temperatur zunimmt, bestimmte Gesetzmäßigkeiten ließen sich jedoch nicht hierüber aufstellen. Ich stellte nun analoge Versuche an, variierte jedoch auch noch die Dauer der Versuche unter Anwendung von Temperaturen von 65°, 80° und 85°. Im übrigen behielt ich dieselben Bedingungen bei, indem ich stets 2,0 g Nitrobenzol gelöst in 10 cm³ Alkohol und 10 cm³ flüssiges Palladiumhydrosol anwandte. Von drei Präparaten kolloidalen Palladiums verschiedener Darstellung und verschiedenen Gehalts an Palladiumhydrosol löste ich (siehe unten) verschiedene Gewichtsmengen in 10 cm³ Wasser, brachte diese Lösung mit der alkoholischen Nitrobenzollösung in einem geeigneten Kölbchen zusammen, das mit einem aufrecht stehendem Kühler und mit einem unter die Flüssigkeit tauchenden Gaszuleitungsrohr versehen war. Die Isolierung des gebildeten Anilins geschah nach der von Paal

[1]) Ber. 39. 1550 (1906).

[2]) Ber. 39. 1550 (1906).

und Amberger angewandten Weise. Nach dem Ausfällen des Kolloids mittels einiger Tropfen Salzsäure, Abfiltrieren und Auswaschen desselben mit Alkohol, wurde das saure Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, um unverbrauchtes Nitrobenzol zu entfernen. Die wässrige Lösung wurde nun mit Natronlauge alkalisch gemacht und derselben sodann mit Äther das Anilin durch Ausschütteln entzogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden nach dem Trocknen mittels entwässertem Natriumsulfalt filtriert, mit alkoholischer Salzsäure versetzt, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene salzsaure Anilin schien oft durch geringe Mengen amorpher Nebenprodukte braungelb gefärbt. Zur Reinigung löste ich es in wenig Wasser, filtrierte von den amorphen Flocken ab, wusch mit Wasser nach und brachte das Filtrat wiederum im Vakuum zur Trockne. Aus der so erhaltenen Menge Anilinchlorhydrats berechnete ich nach der Gleichung

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

die Menge und das Volumen des in Reaktion getretenen aktivierten Wasserstoffs. Daraus und aus der angewandten Menge Palladiumhydrosols berechnete ich das Verhältnis zwischen dem Volumen des aktivierten Wasserstoffs und dem Volum des Katalysators, dessen Dichte zu 11,8, dessen Volum = 1 angenommen wurde.

Da die Menge des aktivierten Wasserstoffs mit der Versuchsdauer zunimmt, so sind die in nachstehenden Tabellen in den vorletzten Vertikalreihen angeführten Zahlen, die das Volumverhältnis des aktivierten Wasserstoffs, bezogen auf 1 Volum Palladium, angeben, nicht direkt, bezw. nur bei gleichen Versuchs-

zeiten vergleichbar. Ich berechnete deshalb auch das Verhältnis zwischen Volum des aktivierten Wasserstoffs und dem des Katalysators auf die angenommene Zeiteinheit, eine Stunde, und bezeichnete sie nach Paal und Amberger als Aktivierungszahl. Aus den so erhaltenen Aktivierungszahlen kann ein Bild von der Intensität der katalytischen Wirkung der angewandten Kolloide genommen werden.

Wie oben erwähnt, benutzte ich für die nachfolgenden Versuche drei verschiedene Präparate von kolloidalem Palladium, die mit Hilfe von protalbinsaurem Natron durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat hergestellt waren (nach Paal und Amberger l. c.) und 60,9 %, 60,01 % und 52,89 % Palladium enthielten. Das Präparat mit 60,01 % war bereits im Jahre 1903 dargestellt und mir zur Verfügung gestellt und ich verwendete dasselbe ohne vorhergehende Reduktion im Wasserstoffstrom. Da Paal und Amberger[1]) gezeigt haben, daß alle Kolloide ihrer Darstellung leicht Luftsauerstoff bei längerem Aufbewahren adsorbieren, reduzierte ich meine Präparate vor den Reduktionsversuchen in dem von Paal und Amberger[2]) benutzten Apparat in trockenem Zustande im Wasserstoffstrom.

In der nachstehenden Tabelle folgt nun eine Zusammenstellung der Werte, die ich bei der Nitrobenzolreduktion mittels der kolloidalen Palladiumpräparate in acht Versuchen fand:

---

[1]) Ber. 38. 1405 (1905).

[2]) Ber. 38. 1390 (1905).

Versuch	Präparat	Gewicht der Substanz	Darin enthalt. Pd-hydrosol	Versuchstemperatur	Versuchsd in Stunden	Menge des salzsauren Anilins	Dasselbe in % der theoretischen Menge	Volumen des aktivierten Wasserstoffs in ccm	Volumen des aktivierten Wasserstoffs auf 1 Vol. Pd.	Aktivie-
	% Pd	g	g	°		g				
I.	60,9	0,08	0,049	65	3	0,3062	14,6	158	38070:1	12
II.	60,9	0,075	0,046	80	3	0,5654	26,9	291,5	74744:1	24
III.	60,9	0,075	0,046	85	3	0,2832	13,5	146	37436:1	12
IV.	60,9	0,075	0,046	85	4	0,3838	18,2	197,8	50720:1	12
V.	60,01	0,05	0,03	80	5	0,7864	37,5	405,4	159600:1	31
VI.	52,89	0,0945	0,05	80	2	0,2992	14,2	154,4	36410:1	18
VII.	52,89	0,0945	0,05	80	4	0,4322	20,6	222,8	52547:1	13
VIII.	52,89	0,0945	0,05	80	6	1,0870	51,8	560,3	132150:1	22

Wie aus den vorstehenden Resultaten deutlich hervorgeht, bestätigt sich auch darin wiederum die von Paal und Amberger bereits gefundene Tatsache, daß die Präparate ganz verschiedene katalysatorische Kraft besitzen. Trotzdem die Kolloide unter ganz gleichen Bedingungen hergestellt wurden, zwei davon enthalten fast genau gleichviel Palladium (60,9 und 60,01 %), ist deren Wirkungswert stets ungleich und ohne jede Gesetzmäßigkeit. Die Menge des Katalysators, die Temperatur und die Versuchsdauer ist ja ersichtlich von Einfluß, welcher Natur aber die Faktoren sind, die gerade diese Unregelmäßigkeiten bei der Entfaltung der katalytischen Kraft bedingen, konnte ich vorerst nicht feststellen. Die Versuche II und III z. B. sind mit derselben Menge desselben Präparates bei gleicher Versuchsdauer angestellt, die Temperatur ist bei Versuch sogar um 5° höher, trotzdem erhielt ich für Versuch II fast genau die doppelte Aktivierungszahl wie bei Versuch III. Die Versuche I, III und IV liefern fast gleiche Werte in der letzten Kolonne, obwohl die Temperaturen verschieden sind und bei Versuch IV die Versuchsdauer eine Stunde mehr beträgt. Ganz abnorm verhält sich dann das Präparat

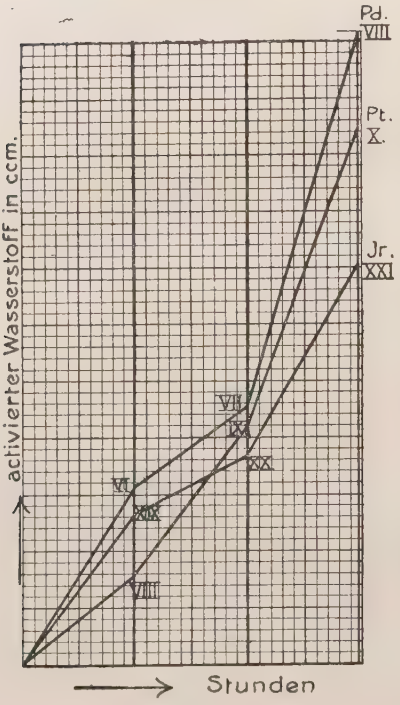
des Versuchs V, das, wie erwähnt, vor 3 Jahren hergestellt wurde und das ich ohne vorhergehende Reduktion im Wasserstoffstrom verwendete. Trotzdem weist dieser Versuch die stärkste katalytische Wirkung auf, die auch in der höchsten Aktivierungszahl ersichtlich ist.

Die Möglichkeit einer Lähmung oder Vergiftung des Katalysators, die Faraday schon bemerkt und Bredig[1]) mit seinen Schülern genau untersucht hat — Bredig fand, daß Spuren von Blausäure, Schwefel-, Phosphor- oder Arsenwasserstoff lähmend auf die Platinkatalyse Hydroperoxyd gegenüber wirken — veranlaßte mich eine neue Reihe von Versuchen anzustellen, bei denen ich nun den Wasserstoff aus chemisch reinem Zink und Salzsäure, wie sie zum Nachweis von Arsen mittels der Marshschen Proben in forensen Fällen benutzt werden, entwickelte. Der Wasserstoff wurde durch mit Lösungen von Silbernitrat, Kaliumpermanganat und verdünnter Natronlauge beschickte Waschflaschen geleitet. Es ist das die Versuchsreihe IV, VII und VIII. Auch das verwendete Palladiumpräparat war vorher in trockenem Zustande mit dem so gewonnenen Wasserstoff reduziert worden. Trotz dieser Maßnahmen erhielt ich nur im Vergleich zu Versuch I, III und IV höhere Aktivierungszahlen, das drei Jahre alte Präparat von Versuch V war dagegen erheblich wirksamer und auch bei Versuch II zeigt das Präparat eine höhere katalytische Wirkung. Die Intensität der katalytischen Kraft in Hinsicht auf die Einwirkungsdauer wird aus den Versuchen VI bis VIII bei 2-, 4- und 6stündiger Einwirkung ersichtlich.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 31. 258; 37. 1.

Wie nachstehende Fig. 1 zeigt, sinkt die Intensität der katalytischen Kraft zwischen der 2. und 4. Stunde, um dann nach 6 Stunden wieder anzuschwellen, sogar noch beträchtlicher und energischer als in den ersten 2 Stunden. Nachdem Bredig (l. c.) gezeigt hat, daß Nitrobenzol ein schwaches, Anilin ein mittelstarkes Katalysatorgift ist, lag die Annahme nahe, daß mit abnehmender Nitrobenzol- und zunehmender Anilinkonzentration eine stetige Abnahme der katalytischen Wirkung erfolgen müßte. Das trifft aber nur für die Zeit von 2 bis 4 Stunden zu, worauf dann trotz sich mehrender Anilinmenge eine erhöhte Aktivierungszahl wieder in Erscheinung tritt. Worauf dieses Verhalten sowohl, wie überhaupt die verschiedene Wirksamkeit der unter ganz gleichen Bedingungen hergestellten Palladiumpräparate, zurückzuführen ist, konnte ich nicht aufklären.



Figur 1.

II. Versuche mit kolloidalem Platin.

Bereits 1875[1]) stellte V. Meyer fest, daß wässrige Hydroxylaminchlorhydratlösungen, in denen Platinmohr suspendiert war, beim Durchleiten von Wasserstoff in der Hitze nicht verändert werden, nimmt man jedoch statt Platinmohr Platinchlorid, findet in kurzer Zeit eine Umsetzung bezw. Reduktion des Hydroxylamins zu Salmiak statt. Nach der von Paal (l. c.) gelehrten Methode zur Herstellung kolloidaler Metalle ist der Schluß berechtigt, daß der Wasserstoff offenbar das Platinchlorid zu kolloidalem Platin reduziert und dieses dann den Wasserstoff überträgt. Eine ganz analoge Beobachtung findet sich auch bei Paal und Amberger „über die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium“ (l. c.) insoferne, als die Nitrobenzolreduktion mit suspendiertem Palladiumschwarz vollständig negativ verlief, kolloidales Palladium aber wie die vorstehenden Versuche zeigen, in hohem Grade befähigt ist, die NO-Gruppe zu reduzieren, d. h. den Wasserstoff zu aktivieren.

Daß oben genannter Versuch V. Meyers nur auf der Wirkung kolloidalen Platins beruht, dafür liefert die Reihe der nachstehenden Versuche einen eklatanten Beweis, aus denen ersichtlich wird, daß auch kolloidales Platin imstande ist, den Wasserstoff zu aktivieren. Mit der Aktivierungsfähigkeit des kolloidalen Palladiums verglichen, ist das kolloidale Platin bei gewöhnlicher Temperatur bei diesen Reduktionsversuchen viel träger, bei höheren Temperaturen dagegen nähern sich die gefundenen Werte für die katalytische Wirksamkeit der beiden Kolloide beträchtlich einander.

Die mit kolloidalem Platin ausgeführten Versuche

[1]) Ber. d. chem. Ges. 8. 219.

stellte ich in der gleichen Weise an, wie bei den Versuchen mit kolloidalem Palladium (s. o.) angegeben. 2,0 Nitrobenzol, 10 ccm absoluter Alkohol und die jeweilige Kolloidlösung wurden bei verschiedenen Temperaturen auf dem Wasserbade mit Wasserstoff der Behandlung in dem bei den Palladiumversuchen beschriebenen Apparat unterworfen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, der Nitrobenzol-Kolloidlösung einen Tropfen Normalnatronlauge hinzuzufügen, um auch bei längerem Erhitzen derselben ein Ausfallen (Gelwerden) der Adsorptionsverbindung des Metalls mit freier Protalbinsäure zu verhindern.

Ich stellte für die Versuche drei neue Platinpräparate nach der von Paal und Amberger (l. c.) gefundenen Methode her und zwar durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat. Als Schutzkomponente nahm ich protalbinsaures Natron und erhielt Präparate mit einem Gehalt von 34,3, 57,03 und 57,87% Platin.

Das erste Präparat in der Reihe der Versuche ist vor drei Jahren hergestellt und wurde mir zur Verfügung gestellt.

Die nachstehende Zusammenstellung der Versuche

Versuch	Präparat	Gewicht der Substanz	Darin enthalt. Pt hydrosol	Versuchstemperatur	Versuchsd. in Stunden	Menge des salzsauren Anilins	Dasselbe in % der theoretischen Menge	Volumen des aktivierten Wasserstoffs in ccm	Volumen des aktivierten Wasserstoffs auf 1 Vol. Pt	Aktivierungszahl
	% Pt	g	g	°		g				
I.	54,0	0,05	0,027	80	10	0,1631	7,8	84,2	67040:1	6704
II.	34,3	0,09	0,03	65	6	0,2828	13,5	145,8	104560:1	17360
III.	34,3	0,35	0,12	65	3	0,5054	24,1	260,5	46690:1	15560
IV.	57,03	0,0177	0,01	80	2	0,0132	0,63	6,8	14840:1	7420
V.	57,03	0,077	0,043	80	2	0,0679	3,2	35,0	17500:1	8750
VI.	57,03	0,13	0,074	80	2	0,1280	6,1	66,0	19170:1	9585
VII.	57,03	0,0177	0,01	80	6	0,0354	1,7	18,3	39300:1	6550
VIII.	57,87	0,08	0,046	80	2	0,1500	7,1	77,3	36140:1	18070
IX.	57,87	0,08	0,046	80	4	0,4044	19,2	208,5	97480:1	24390
X.	57,87	0,08	0,046	80	6	0,9214	43,9	474,9	222020:1	37003

ist analog der bei den Palladiumversuchen angeordnet und gelten dafür die dort angeführten Bemerkungen. Bei Berechnung der Aktivierungszahlen legte ich für die Dichte des kolloidalen Platins die Zahl der des metallischen Platins mit 21,5 zugrunde[1]).

Vergleicht man das Verhalten obiger Platinpräparate bezüglich ihrer aktivierenden Wirksamkeit mit dem der vorbehandelten Palladiumpräparate, so findet man auch hier eben so große Unregelmäßigkeiten und Verschiedenheiten wie dort. Unter sich verglichen, verhält sich das Präparat mit 54,0 % Platin und das mit 57,03 % Platin fast gleich, obwohl, wie bereits bemerkt, das erstere schon vor drei Jahren hergestellt worden war. Auffallender Weise zeigt das Präparat mit 34,3 % Platin, also das mit dem geringsten Gehalt an Platin, eine wasserstoffaktivierende Kraft, die doppelt so groß ist, wie der der beiden eben besprochenen Präparate. Bei Versuch IV, V und VI zeigt sich, daß die Menge des Katalysators bei gleicher Temperatur und gleicher Versuchsdauer den erhaltenen Aktivierungszahlen absolut nicht proportional ist. Bei Versuch IV und VII ist die Menge des Katalysators gleich groß gewählt, die Temperatur die gleiche, aber die Versuchsdauer wie 1 : 3. In diesem Falle sind auch die Volumina des aktivierten Wasserstoffs fast im gleichen Verhältnis, nämlich 6,8 : 18,3. Bei den letzten drei Versuchen sind ebenfalls gleiche Mengen bei gleicher Temperatur der Behandlung mit Wasserstoff unterworfen worden, doch verhält sich die Versuchsdauer wie 1 : 2 : 3. Die Volumina des aktivierten Wasserstoffs sind hier ungefähr wie 1 : 3 : 6. Diese in den letzten Verhältniszahlen offensichtliche Steigerung der

[1]) Ber. 40. 2215 (1907).

katalytischen Wirkung des angewandten Platinpräparates findet ihre Erklärung dadurch, daß ich bei diesen drei Versuchen, wie auch bei der vorhergegangenen Reduktion des trockenen Platinpräparates im Wasserstoffstrom, besonders sorgfältig gereinigten Wasserstoff verwendete, wie ich solchen bei den Versuchen VI, VII und VIII beim Palladium gebrauchte. Die Versuche VIII, IX und X zeigen, daß auch beim Platin mit zunehmender Versuchsdauer ein stetes Ansteigen der katalytischen Intensität stattfindet, wie auch in Fig. 1 zum Ausdruck kommt.

Auf Grund der Volumverhältnisse der Hydrosole käme nach Versuch X des Platins und nach Versuch V des Palladiums dem Platin eine überlegene Wirkung bezüglich seiner Fähigkeit, Wasserstoff zu adsorbieren bezw. zu aktivieren, zu. Untersucht man aber die Wirkung, indem man von gleichen Gewichtsmengen der Kolloide ausgeht, so sieht man, daß nach Fig. 1 dem Palladium die größere katalytische Kraft zukommt, denn eine bestimmte Gewichtsmenge desselben vermag mehr Wasserstoff zu aktivieren, wie die gleiche Gewichtsmenge Platin.

III. Versuche mit kolloidalem Iridium.

Nachdem Platin und Palladium in Form ihrer kolloiden Darstellung sich befähigt gezeigt hatten, Wasserstoff zu adsorbieren bezw. katalytisch zu wirken, lag die Annahme sehr nahe, daß wohl auch Iridium in diesem Sinne wirksam sei. Nachdem noch keine diesbezüglichen Versuche darüber angestellt sind, die kolloide Form der Metalle sich aber wie aus den vorhergehenden Abhandlungen ersichtlich ist, besonders zu solchen Versuchen eignet, stellte ich verschiedene

kolloidale Präparate von Iridium nach Paal und Amberger (l. c.) mit verschiedenem Gehalt an Iridium her.

Die Präparate mit 21,84%, 25,7% und 37,6% Iridium sind unter Zusatz von protalbinsaurem Natron, das Präparat mit 60,7% Iridium unter Zusatz von lysalbinsaurem Natron hergestellt und zwar durch Reduktion der wässrig-alkalischen Lösung von Iridiumchlorid und lysalbin- bezw. protalbinsaurem Natrium auf dem Wasserbade bei 60 – 70° mittels gasförmigen Wasserstoffs. Zur Darstellung des Präparates mit 40,25% Iridium verwendete ich lysalbinsaures Natrium und gasförmigen Wasserstoff, der, wie oben angegeben, aus chemisch reinem Zink und Salzsäure für forense Zwecke hergestellt und durch Silbernitratlösung, Kaliumpermanganatlösung und verdünnte Natronlauge geleitet wurde.

Die Präparate mit 18,7% und 35,0% Iridium sind nicht mittels gasförmigen Wasserstoffs, sondern mit Natriumamalgam reduziert und enthalten lysalbin- bezw. protalbinsaures Natrium.

Die Versuche selbst stellte ich nun genau so an, wie in der bei Palladium und Platin besprochenen Weise, so daß für die nachfolgende Zusammenstellung das dort gesagte in gleichem Maße gilt. Für die Berechnung des Volumverhältnisses zwischen Iridiumsol und aktiviertem Wasserstoff nahm ich, analog wie bei Platin, die Dichte des kolloidalen Iridiums = der des metallischen zu 22,4 an.

Wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, tritt auch bei diesen Versuchen mit kolloidalem Iridium die ungleiche Wirkung ihrer katalytischen Kraft zutage, wie auch aus den großen Unterschieden ihrer Aktivierungszahlen hervorgeht.

Versuch	Präparat	Gewicht der Substanz	Darin enthalt. Ir-hydrosol	Versuchs-temperatur	Versuchsz. in Stunden	Menge des entstandenen $C_6H_5NH(CH_3)$	Dasselbe in % der theoretischen Menge	Volumen des aktivierten Wasserstoffs in ccm	Volumen des aktivierten Wasserstoffs auf 1 Vol. Iridium bezogen	Aktivierungszahl
	% Ir	g	g	°		g				
I.	18,7	0,107	0,02	80	2	0,1317	6,3	68,6	76820:1	38420
II.	18,7	0,107	0,02	80	6	0,2287	10,9	117,7	132140:1	22023
III.	21,8	0,23	0,05	80	2	0,0400	2	20,6	9230:1	4615
IV.	21,8	0,23	0,05	80	2	0,1010	4,8	52,1	23330:1	11665
V.	37,6	0,054	0,02	80	2	0,0324	1,5	16,7	18700:1	9350
VI.	37,6	0,133	0,05	80	2	0,0420	2	21,6	9720:1	4860
VII.	25,7	0,088	0,02	80	2	0,0359	1,7	18,6	20830:1	10415
VIII.	25,7	0,088	0,02	80	4	0,0628	3	33,3	37300:1	9325
IX.	25,7	0,088	0,02	80	6	0,0891	4,2	46,1	51630:1	8605
X.	25,7	0,193	0,05	80	2	0,0984	4,7	50,9	22800:1	11400
XI.	25,7	0,193	0,05	80	4	0,1384	6,6	76,6	32080:1	8020
XII.	25,7	0,193	0,05	80	6	0,2512	12	130	58240:1	9706
XIII.	60,7	0,0823	0,05	80	2	0,1976	9,4	102,2	45780:1	22890
XIV.	60,7	0,0823	0,05	80	4	0,2810	13,4	145,5	65190:1	16298
XV.	60,7	0,0823	0,05	80	6	0,3795	18	195,6	87630:1	14605
XVI.	40,25	0,0927	0,037	80	2	0,0122	0,6	6,3	3810:1	1905
XVII.	40,25	0,0927	0,037	80	4	0,0294	1,4	15,1	9140:1	2285
XVIII.	40,25	0,0927	0,037	80	6	0,0346	1,7	17,8	10780:1	1798
XIX.	35,0	0,142	0,05	80	2	0,2630	12,5	135,4	60670:1	30335
XX.	35,0	0,142	0,05	80	4	0,3548	16,9	182,9	81950:1	22975
XXI.	35,0	0,142	0,05	80	6	0,6824	32,5	351,8	157620:1	26270

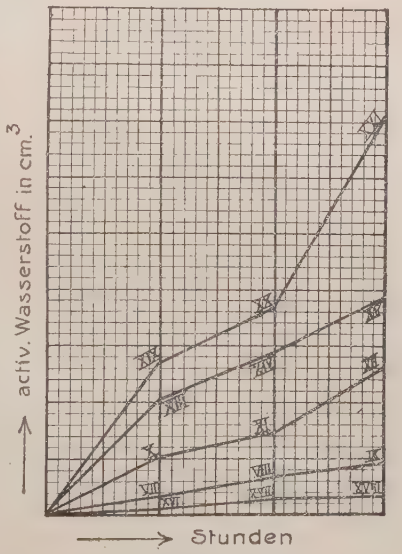
Am stärksten wirkt auffallender Weise das Präparat mit 18,7 % Iridium, das also den geringsten Gehalt an Metall aufweist und das bereits vor 4 Jahren hergestellt und mir zur Verfügung gestellt wurde. [Versuch I und II.] Die nächst höchste Aktivierungszahl erreichte ich mit dem jüngsten Präparat mit 35,06 % Iridium, das aber gleichfalls mit Hilfe von Natriumamalgam hergestellt war. Es unterliegt mir keinem Zweifel, daß diese Wirksamkeit dieser beiden Präparate mit ihrer Darstellungsweise in Beziehung steht.

Die Versuche III und IV sind vollständig gleich ausgeführt, mit derselben Menge des nämlichen Präparates bei gleicher Temperatur und gleicher Versuchsdauer. Daß bei III. diese geringen Werte für die

katalytische Wirksamkeit gefunden wurden, ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Hydrosols während des Versuches in das Gel übergegangen war. Iridium verhält sich also ebenso, wie Palladium, bei dem schon Paal und Amberger nachgewiesen haben, daß es nur als Sol, nicht aber als Gel unter den obwaltenden Versuchsbedingungen Wasserstoff zu aktivieren vermag.

Versuch V und VI, die bei gleicher Temperatur und gleicher Versuchsdauer verschiedene Mengen desselben Kolloids angewendet zeigen, beweisen, daß mit der Menge des Katalysators auch die Ausbeute an Anilin größer wird. Doch ist letztere der Kolloidmenge nicht proportional, denn während diese im Verhältnis von 2 : 5 stehen, stehen die erhaltenen Volumina des aktivierten Wasserstoffs nur wie 4 : 5. Demnach ist auch die in letzter Rubrik erhaltene Aktivierungszahl bei V. etwas mehr als das Doppelte von Versuch VI.

Die Versuche VII bis XXI sind so angestellt, daß aus ihnen durch die jeweils gewählte Versuchsdauer von 2, 4 und 6 Stunden mit der gleichen Menge desselben Präparates, auch der Einfluß der Zeit und der Beschaffenheit der einzelnen Kolloide ersichtbar wird.



Figur 2.

Fig. 2 stellt die gefundenen Werte graphisch dar.

Die verschiedene katalytische Wirksamkeit ist ebenso deutlich zu erkennen in den großen Schwankungen, die die Aktivierungszahlen aufweisen.

Fast analog verhalten sich, wie die Kurven zeigen, die Versuchsreihen VII—IX und XVI—XVIII. Bei den drei übrigen Reihen entsteht dasselbe Bild wie beim analogen Palladiumversuch (Fig. 1), indem zwischen der 2. und 4. Stunde die katalytische Intensität sinkt.

Die geringe Wirksamkeit des Präparates bei Versuch XVI—XVIII. vermag ich um so weniger aufzuklären, als ich gerade dieses Präparat mit chemisch reinem Wasserstoff, wie oben angegeben, herstellte und auch diesen Aktivierungsversuch mit demselben Wasserstoff durchführte. Um so wirksamer war das letzte mit Natriumamalgam dargestellte Präparat, das auch, abgesehen von Versuch I und II, die höchsten Aktivierungszahlen lieferte.

Vergleicht man an der Hand der Zusammenstellungen der Versuche das Aktivierungsvermögen von Palladium, Platin, und Iridium, so ist Platin und Iridium in höheren Grade befähigt, Wasserstoff zu aktivieren, wenn man von gleichen Voluminis der Hydrosole ausgeht. Vergleicht man dieselben aber unter Zugrundelegung gleicher Gewichtsmengen der drei Kolloide, so nimmt Palladium die erste Stelle ein, Platin die zweite und Iridium die dritte hinsichtlich der ihnen eigenen katalytischen Wirksamkeit. Fig. 1 (siehe Palladiumversuche) bringt dies Verhältnis zum Ausdruck, im ersten Versuchsdrittel allerdings übertrifft Iridium nach der graphischen Wiedergabe das Platin an Wirksamkeit. —

IV. Versuche mit kolloidalem Kupfer, Silber, Gold und Osmium.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, dehnte ich die Versuche über das Aktivierungsvermögen von Wasserstoff auch auf die andern von C. Paal hergestellten Metallhydrosole, die ebenfalls durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natron geschützt waren, aber nicht zur Platingruppe gehören. Die Präparate, die ich dazu gebrauchte, waren fast alle bereits 2 bis 4 Jahre alt und wurden mir in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt.

Die Osmiumpräparate stellte ich dagegen selbst her. Die zum Versuch abgewogenen Mengen der Kolloide reduzierte ich vor den Versuchen trocken im Wasserstoffstrom, es kommen dabei Gold, Silber und Osmium in Betracht.

Für die Versuche mit kollodialem Kupfer verwendete ich die von Paal und Leuze[1]) dargestellten Präparate, die sogen. rote Modifikation. Wegen der leichten Oxydierbarkeit an der Luft wendete ich einen geringen Überschuß von Hydrazinhydrat an, um die 0,01 g Kupfer entsprechende Menge kolloidalen Kupferoxyds gelöst in 10 cm^3 Wasser in rotes Kupferhydrosol überzuführen. Nachdem ein blinder Versuch dargetan hatte, daß Hydrazinhydrat nicht imstande ist, unter meinen Versuchsbedingungen Nitrobenzol zu reduzieren, unterwarf ich die Mischung von kolloidaler Kupferlösung und alkoholisch-wässriger Nitrobenzollösung (2 g) im Wasserbade bei 80° 5 Stunden lang der Behandlung mit Wasserstoff. Anilin konnte ich aber auch nicht in Spuren nachweisen.

---

[1]) Ber. 39. 1550 (1906).

[2]) Ber. 39. 1545 (1906).

Dasselbe Resultat lieferte ein ganz analog angestellter Versuch mit dem nach Paal[1]) dargestellten kolloidalem Gold, obwohl ich die Versuchsdauer, nachdem ich bei 4 stündiger Einwirkung kein Anilin nachweisen konnte, bis zu 10 Stunden in weiterem Versuche ausdehnte.

Zwei Versuche mit 0,05 g und 0,065 g kolloidalen Silber (Lysargin) nach Paal dargestellt[2]) gaben nach 6 stündigem Einleiten von Wasserstoff bei 80° wohl deutlich nachweisbare Mengen von Anilin, die durch Schmelzpunkt, Chlorkalkprobe und Überführen in Benzanilid charakterisiert wurden, für quantitative Bestimmungen war jedoch die erhaltene Menge nicht ausreichend.

Kolloidales Osmium [3]), mit protalbinsauren Natrium dargestellt, 37,9 % Osmium enthaltend, zeigte dieselbe geringe katalytische Wirkung. Bei 4 stündiger Versuchsdauer und einer Temperatur von 80° erhielt ich zwar Anilin in nachweisbarer Menge, doch wie beim Silberpräparate, in einer zu quantitativen Bestimmungen ungenügenden Ausbeute.

Demnach kommt also dem kolloidalen Kupfer und Gold nicht das Vermögen zu, Wasserstoff zu aktivieren, dem kolloidalen Silber und Osmium nur in ganz geringem Grade.

III. Teil.

Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium.

Nachdem es, wie im II. Teil vorliegender Arbeit bewiesen ist, durch kolloidales Palladium möglich war,

[1]) Ber. 35. 2336 (1902).
[2]) Ber. 35. 2224 (1902).
[3]) Ber. 40. 1400 (1907).

die NO_2-Gruppe glatt in die NH_2-Gruppe überzuführen, war anzunehmen, daß die katalytische Reduktion auch auf andere Gruppen sich anwenden ließ, auf Aldehyde, Ketone, Nitrile, Oxime und ungesättigte Verbindungen.

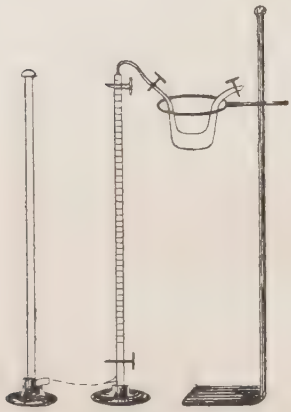
Inzwischen hat auch Darzens[1]) gezeigt, daß mit Hilfe von bei 280° gewonnenem und reduziertem Ni die ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ (C. r. d. l'Academ. des sciences 140. 152) und die Ester der ungesättigten Säuren katalytisch hydriert werden können. Während aber Darzens seine Versuche bei einer Temperatur von 180° ausgeführt, war es mir gelungen, meine Reduktionsversuche mittels der nach C. Paal dargestellten Palladiumpräparate bei Zimmertemperatur durchzuführen.

Die Ausführung der Versuche erfolgte in derselben Weise, wie die vorhergehend beschriebenen Adsorptionsversuche in der Winkler-Hempel-Gasbürette über Quecksilber, nur mit dem Unterschiede, daß zur Kolloidlösung noch die betreffende zu reduzierende Substanzlösung dazu gegeben wurde.

Da es sich im Verlauf der Versuche herausstellte, daß zur genauen Beobachtung des Geschwindigkeitsverlaufs der Reaktion der Apparat, der die Kolloid- bezw. Substanzlösung enthielt, völlig unbewegt blieb, oder entgegengesetzt auch beweglich war, um die Reaktion zu beschleunigen, kombinierte ich die Winkler-Hempel-Bürette mit einem Apparate folgender Konstruktion (Fig. 1). Wie die Figur zeigt, ist an die Winkler-Hempel-Bürette eine Glaswanne angeschlossen durch einen paraffinierten Kautschukschlauch, die zu beiden Seiten aufsteigend mit Glashähnen ver-

[1]) Chem. Zentralbl. 78. 1181 (1907, I).

schließbare Gaszuleitungsröhren angeschmolzen hat. Die beiden Gaszuleitungsröhren endigen in feine Kapillaren. Mit Hilfe dieses Apparates war einerseits das Reaktionsgemisch beim Ablesen des Gasvolumens in völliger Ruhe, anderseits demselben eine größere Oberfläche gegeben, so daß der Wasserstoff intensiver wirken konnte. Endlich konnte auch durch stete Bewegung der Glaswanne deutlich festgestellt werden, ob und welch ein Unterschied in der Adsorption von Wasserstoff in der Zeiteinheit besteht.



Figur 1.

Die angewendeten Palladiumpräparate waren mit protalbinsaurem Natron und durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat hergestellt und von verschiedenem Prozentgehalt an Palladium. Wie bei den vorbeschriebenen Versuchen läßt sich auch hier ein auffallender Unterschied in der Wirksamkeit der Präparate, der durch den verschiedenen Prozentgehalt bedingt wäre, nicht sicher nachweisen. Sowohl bei dem Präparate mit dem höchsten Gehalt an Palladium (65,00 %) wie bei dem mit dem niedersten Gehalt (44,25 %) wurden, auf gleiche Mengen Palladium bezogen, relativ gleiche Ergebnisse erhalten. Die Dauer der Reduktion scheint nicht allein von der Eigenschaft des angewandten Kolloids abhängig zu sein, sondern hauptsächlich von der Zusammensetzung der zu reduzierenden Substanz bezw. der entstehenden Reaktionsprodukte. Die Zunahme der Größe des Moleküls einer Verbindung

hemmt ersichtlich den Verlauf der Reduktion bezüglich der Dauer derselben, doch konnte ich selbst bei gleichen Gruppen und gleichem Präparate eine große Verschiedenheit bezüglich der Absorptionsdauer feststellen.

Während z. B. die Gruppe C≡N glatt und rasch in $CH_2—NH_2$ bei der Reduktion des Benzonitrils überging, bedurfte dieselbe Gruppe bei der Reduktion des Äthylencyanids fast mehr als der dreifachen Zeit zur Hydrierung, die Konzentration der Lösung und des Kolloids war in beiden Fällen vollständig gleich. Eine sichere Begründung konnte ich für diese Erscheinung nicht finden.

Wie schon bei den Gasadsorptionsversuchen trat auch bei diesen Reduktionskatalysen eine ganz eigentümliche Erscheinung zutage. Wasserstoff, der längere Zeit mit dem Reaktionsgemenge in Kontakt war, wirkte oft nur mehr äußerst träge oder überhaupt nicht mehr ein. Sobald jedoch der überstehende Wasserstoff entfernt wurde und neuer Wasserstoff zugegeben war, begann neuerdings die Katalyse. Ich machte sogar die Beobachtung, daß ein katalytischer Versuch, d. h. die Reduktion mehrere Stunden lang völlig gelähmt erschien, dann aber plötzlich ohne irgend einen äußeren Einfluß wieder einsetzte und zu Ende ging. In solchem Falle führte auch die Bewegung des Adsorptionsapparates nicht zur Wiederaufnahme der Hydrierung, während im allgemeinen die Bewegung die Reduktion stark beschleunigte. Es ist mir nicht gelungen dieses Verhalten der Kolloide aufzuklären.

Ein Versuch durch stärkere oder schwächere Alkalinität (siehe Galaktoseversuch) der Kolloidlösung einen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit derselben auszuüben, blieb ohne nennenswerten Erfolg.

Die Konzentration scheint die Katalyse zu beeinflussen, d. h. zu verlangsamen, wenn die Lösungen verdünnter werden.

Über die Eigenschaften der einzelnen Gruppen, mehr oder weniger leicht der Reduktion zugänglich zu sein, konnte, wie bereits erwähnt, keine bestimmte Reihenfolge festgestellt werden. Das verschiedene Verhalten der CN-Gruppe beim Benzonitril und Äthylencyanid beweist die Unregelmäßigkeit deutlich, ebenso verhielt sich die Doppelbindung bei der Fumar- und Maleïnsäure. Während nämlich Fumarsäure relativ leicht und schnell zu Bernsteinsäure reduziert wird, geht der Prozeß bei der Maleïnsäure entschieden langsamer vor sich.

Ganz im Gegensatze dazu wird aber die Doppelbindung bei der Zimtsäure spielend und ungeheuer rasch in die einfache Bindung durch katalytische Hydrierung übergeführt.

Die Hydrierung verläuft anfangs rascher, nimmt dann ziemlich gleichmäßig ab, um dann langsam dem Ende zuzugehen, sie ist proportional der noch vorhandenen zu reduzierenden Substanz.

I. Reduktion von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure.

Versuch I. 0,1 g Zimtsäure löste ich in 10,8 cm^3 destilliertem Wasser, neutralisierte mit Na_2CO_3 und brachte in dieser Lösung noch weiterhin 0,079 g kolloidales Palladium (65%) = 0,1 g Palladium zur Lösung.

In eine mit gereinigtem Quecksilber gefüllte Winkler-Hempel-Bürette füllte ich nun 32,3 cm^3 Wasserstoff, der aus chemisch reinem Zink und ebensolcher, verdünnter H_2SO_4 entwickelt wurde. Durch Senken der Niveauröhre brachte ich sodann obige

Lösung in die Bürette. Das Gasvolum, gemessen bei 13° und 742 mm, verhielt sich in folgenden Zeiten:

Nach	5	Minuten	= 31,2	cm³
„	10	„ „	= 28,6	„
„	20	„ „	= 27,0	„
„	35	„ „	= 25,3	„
„	50	„ „	= 23,0	„
„	1	Stunde 40′	= 19,8	„
„	2	„	= 17,2	„
„	3	„	= 13,8	„
„	3	„ 30′	= 12,0	„
„	17	„	= 11,8	„ [14° und 739 mm].

Die absorbierte Wasserstoffmenge betrug also 18,86 cm³ (korr.).

0,1 g Zimtsäure hat zur Überführung in Hydrozimtsäure = 15 cm³ Wasserstoff notwendig, 6—8 cm³ Wasserstoff werden von 0,05 Palladium adsorbiert, so daß demnach ein theoretischer Verbrauchvon 21—23 cm³ Wasserstoff sich ergibt. Die Ausbeute an Hydrozimtsäure betrug 81,2% der Theorie, so daß demnach die Reduktion tatsächlich noch nicht beendet war.

Zur Isolierung der gebildeten Hydrozimtsäure säuerte ich die Kolloidlösung mit etwas verdünnter H_2SO_4 an und ätherte nun die Lösung wiederholt aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden getrocknet, ein Teil des Äthers durch Destillation entfernt, der Rest im Vakuum in einer gewogenen Glasschale verdampft. Der Rückstand, 0,0824 g, wurde wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert und zeigte dann den S.P. 47—48°.

Versuch II. Um zu ersehen, ob diese Kolloidmenge auch eine größere Quantität Zimtsäure zu hydrieren vermag, wendete ich nun bei ganz gleichen

Versuchsbedingungen 0,05 g Palladium = 0,079 g kolloidales Palladium und die dreifache Menge Zimtsäure, also 0,3 g gelöst in 10 cm³ Wasser an.

Das abgemessene Gasvolum betrug 59,0 cm³ Wasserstoff [15° und 735 mm]. Schon nach der Zugabe der Kolloidlösung war sofort eine Kontraktion auf 49,0 cm³ nach 5 Minuten eingetreten. Das Vol. betrug:

39,8 „ „ 10 „
20,6 „ „ 60 „
18,0 „ „ 1 Stunde 10'
15,2 „ „ 1 „ 30'
11,6 „ „ 2 „
10,4 „ „ 2 „ 20'
10,0 „ „ 17 „ [12° und 735 mm].

Absorbiert waren also 44,44 cm³ Wasserstoff (korr.) und zwar in der kurzen Zeit von $2^1/_2$ Stunden.

Auch bei diesem Versuch ist die Reduktion nicht quantitativ, da der Theorie nach ca. 52 cm³ Wasserstoffverbrauch zu erwarten waren.

Die isolierte Hydrozimtsäure betrug 0,2718 g = 90,6% Ausbeute, und zeigte nach wiederholter Umkristallisierung aus heißem Wasser den S.P. 47,5°.

Versuch III. Dieser Versuch sollte zeigen, daß auch weniger der angewandten Menge kolloidalen Palladiums imstande sei, die katalytische Hydrierung von 0,3 g Zimtsäure auszuführen. Ich nahm deshalb nur (vom 65%) 0,01 g Palladium = 0,155 g kolloidalen Palladiums, löste in 9,2 cm³ Wasser und gab dazu 0,3 g Zimtsäure.

Das Gasvolum betrug:

57,8 cm³ Wasserstoff (15,5° u. 740 mm),
weiterhin: 55,4 „ nach 5 Minuten
51,2 „ „ 10 „

45,0 cm³ nach 15 Minuten
41,3 „ „ 20 „
32,8 „ „ 30 „
27,4 „ „ 35 „
22,0 „ „ 50 „
19,2 „ „ 1 Stunde
17,4 „ „ 1 „ 15'
16,8 „ „ 1 „ 30' (14° u. 740 mm).

Da nun das Volum konstant blieb, entfernte ich den überstehenden Wasserstoff und ersetzte ihn neuerdings mit 47,2 cm³ (14° und 740 mm). Nach fünf Minuten betrug das Gasvolum 46,6 cm³, als plötzlich Ausflockung des Palladiums eintrat. Trotzdem nahm das Volum innerhalb zwei Stunden bis zu 44,4 cm³ (14,5° und 741 mm) ab, es war also offenbar nur ein Teil des Kolloids in den Gelzustand übergegangen. Zur Reduktion waren verbraucht 39,67 cm³ (korr.) Wasserstoff d. i. wiederum etwas weniger als der Theorie entspricht.

Die isolierte Zimtsäure betrug 0,2898 g = 90,6% Ausbeute der Theorie und hatte nach dem Umkristallisieren den S.P. 47—48°.

Es gelingt also auch mit ganz geringen Mengen von kolloidalem Palladium eine verhältnismäßig größere Menge Zimtsäure in sehr kurzer Zeit zu hydrieren.

Die Analyse der aus diesen Versuchen erhaltenen Hydrozimtsäure ergab:

0,1072 Subst.: 0,2824 g CO_2 0,0666 g H_2O. $C_9H_{10}O_2$.

Berechnet: C 72,00, H 6,70.

Gefunden: C 71,85, H 6,90.

Versuch IV. C. Paal und Amberger (l. c.) haben gezeigt, daß Palladiummohr nicht imstande ist, wässrig-alkoholische Nitrobenzollösung, in der er suspendiert

war, beim Durchleiten von Wasserstoff katalytisch zu reduzieren, während dies, wie gezeigt, mit Paals kolloidalen Metallen der Platingruppe möglich ist. Es war nun interessant zu sehen, ob Palladiummohr auch Zimtsäure in wässriger Suspension nicht zu hydrieren vermag, wie ich es mit kolloidalem Palladium erreicht hatte.

Es zeigte sich, daß in diesem Falle, wenn der Mohr mit der zu reduzierenden Substanz längere Zeit mit Wasserstoff in Berührung ist, ebenfalls Reduktion eintritt. Die Dauer der Reduktion ist allerdings erheblich länger, sie beträgt zwanzig Stunden, während ich bei kolloidalem Präparate bei Versuch II bereits in $2^1/_2$ Stunden die Reduktion erreicht hatte, die Ausbeute ist jedoch annähernd gleich. Zum Versuche benutzte ich den kombinierten Apparat, da in der Winkler-Hempel-Bürette der Palladiummohr mit dem Quecksilber sich hätte legieren können. Ich füllte deshalb Glaswanne und die damit verbundene Bürette mit Wasserstoff und saugte dann durch Senken der Niveauröhre eine neutralisierte Lösung von 0,3 Zimtsäure in 13,5 cm³ Wasser, in der 0,05 frisch hergestellter Palladiummohr suspendiert war, in die Glaswanne. Das Gasvolum konnte an der Hempel-Bürette bequem abgelesen werden und betrug:

77,0 cm³	Wasserstoff	(9,5°	und	733 mm)	
73,0 „	nach	15	Minuten		
62,0 „	„	45	„		
53,4 „	„	1	Stunde	25'	
44,6 „	„	2	„	15'	
42,6 „	„	2	„	30'	
31,6 „	„	3	„	40'	
25,4 „	„	4	„	45'	

4,0 cm³ nach 18 Stunden
1,8 „ „ 20 „
1,8 „ „ 22 „ (13° und 733 mm).

Ich gab nun neuerdings 100 cm³ Wasserstoff hinzu, konnte jedoch nach Stunden keine weitere Kontraktion mehr wahrnehmen.

Die Vol. betragen:

korr. = 191,72 cm³ zu Anfang (Glaswanne und Verbindungsschlauch = 129,0 cm³)
und = 118,56 cm³ zu Ende

so daß = 73,16 cm³ Wasserstoff verbr. waren.

Da 0,3 Zimtsäure nur 45 cm³ zur Hydrierung nötig haben, sind 28,16 cm³ Wasserstoff teilweise vom Mohr adsorbiert worden, teilweise verbraucht worden, um den Mohrsauerstoff zu katalysieren. Im Filtrat vom Palladiummohr fand ich nach der bei den vorhergehenden Versuchen angewandten Methode 0,2585 g Hydrozimtsäure, die nach dem Umkristallisieren den S.P. 47,5° zeigte, also 86,1% der theoretischen Ausbeute.

Analyse: Angew. Subst.: 0,0764 g 0,2012 g CO_2, 0,0474 H_2O. $C_9H_{10}O_2$.

Gefunden: C = 71,82%. Gefunden: H = 6,89%
Berechnet: C = 72,00%. Berechnet: H = 6,7%

II. Reduktion des Zimtsäuremethylesters.

Wie der folgende Versuch, den auch Darzens (l. c.) mit auf 180° erhitztem Ni ausgeführt hat, geht die doppelte C-Bindung nicht nur bei der Zimtsäure selbst, sondern auch bei ihren Estern leicht durch die katalytische Wirkung des kolloidalen Palladiums in die einfache Bindung über.

$$C_6H_5CH = CHCOOCH_3 + 2H$$
$$= C_6H_5CH_2 - CH_2COOCH_3.$$

Den Versuch führte ich in der Winkler-Hempel-Bürette aus.

0,5 g Zimtsäuremethylester und 0,05 g Palladium = 0,113 g kolloidales Palladium (44,27 %) löste ich in 15 cm³ Methylalkohol und 9 cm³ destilliertem Wasser. Das Gemisch saugte ich in die mit gereinigtem Quecksilber und 77,4 cm³ Wasserstoff (13° und 731 mm) gefüllte Bürette.

Das Gasvolum betrug

73,6	cm³	nach	5	Minuten	
67,8	„	„	7	„	
61,4	„	„	15	„	
57,6	„	„	20	„	
51,8	„	„	45	„	
44,2	„	„	1	Std.	45'
35,0	„	„	2	„	15'
23,8	„	„	3	„	15'
14,6	„	„	4	„	15'
9,0	„	„	5	„	15'
5,2	„	„	6	„	30' (11° und 731 mm).

Ich fügte nun neuerdings 25,6 cm³ Wasserstoff hinzu, die nach 15 Stunden auf 19,2 cm³ reduziert waren.

Es wurden demnach absorbiert korr. Vol.:

I.		II.	
67,82	cm³	22,94	cm³
— 4,81	cm³	— 17,09	cm³
= 63,01	cm³	= 5,85	cm³

= 68,86 cm³ Wasserstoff.

Da nun 0,5 g Zimtsäuremethylester 70 cm³ Wasserstoff zur Hydrierung nötig haben und 0,05 Palladium ca. 8 cm³ H_2 adsorbieren, ist auch bei diesem Ver-

suche die Umsetzung nicht quantitativ. Zur Isolierung des entstandenen Hydroesters ätherte ich die Kolloidlösung wiederholt aus, trocknete die vereinigten ätherischen Auszüge und verdunstete den Äther in vacuo bis zur Gewichtskonstanz des hinterbleibenden Esters. Ich erhielt 0,290 g eines angenehm, intensiv riechenden gelblichen Öles = 57,3 % der theoretischen Ausbeute.

Analyse: 0,1448 g Subst.: 0,3888 g CO_2, 0,0968 g H_2O

$C_{10}H_{12}O_2$: Ber. C = 73,20 %. Ber. H = 7,3 %.
Gef. C = 73,22 %. Gef. H = 7,44 %.

Das Reaktionsprodukt war demnach Hydrozimtsäuremethylester.

III. Reduktion der Fumarsäure.

Ein weiteres Beispiel für die leichte Lösung der doppelten C-Bindung und Überführung in die einfache katalytische Hydrierung bot die Fumarsäure. Es gelang jedoch nur unter den zuletzt gewählten Versuchsbedingungen die Fumarsäure in Bernsteinsäure überzuführen, d. h. wenn der Wasserstoff ständig mit der Lösung der Fumarsäure und der des Kolloids in Kontakt ist.

Versuch I. In dem im zweiten Teil vorliegender Arbeit beschriebenen Apparat, in welchem die Nitrobenzolreduktion ausgeführt wurde, erhitzte ich eine Lösung von 0,25 g Fumarsäure und 0,1 g kolloidalem Palladium in 10 cm^3 Alkohol und 10 cm^3 Wasser (gab einen Tropfen NaOH hinzu) auf dem Wasserbade auf 80° und leitete 2 Stunden lang Wasserstoff hindurch. Nach dem Ausfällen des Kolloids mit verdünnter H_2SO_4 konnte ich im Filtrat keine Bernsteinsäure nachweisen, sondern erhielt wiederum das Ausgangsmaterial, die Fumarsäure, zurück.

Versuch II. Als ich dagegen den Versuch in der Weise anordnete, daß der Wasserstoff ständig mit der zu reduzierenden Substanz in Berührung war, also in der Winkler-Hempel-Bürette, gelang es auch hier, leicht und schnell die Kohlenstoffdoppelbindung zu sprengen.

Zum ersten diesbezüglichen Versuch verwendete ich eine Lösung von 0,05 g Palladium (65 %) in 15 cm³ Wasser, die bereits mit Wasserstoff, Luftsauerstoff und abermals mit Wasserstoff (siehe Versuch VIII der Adsorptionsversuche) behandelt war, und brachte dazu 0,1 g Fumarsäure, die mit Na_2CO_3 neutralisiert war, in der Winkler-Hempel-Bürette zusammen.

Das beigegebene Gas, 55 cm³ Wasserstoff, erfuhr jedoch selbst nach 24stündiger Einwirkung keine Volumveränderung.

Die Ermüdungserscheinung, die sich schon bei der Wasserstoffadsorption gezeigt hatte, erstreckte sich demnach auch auf die katalytische Kraft, das Kolloid war nicht mehr befähigt, die Hydrierung zu vermitteln.

Versuch III. 0,05 g Palladium = 0,078 g kolloidales Palladium (65 %) löste ich in 10 cm³ Wasser, anderseits 0,1 g Fumarsäure in 10 cm³ Wasser und neutr. mit Na_2CO_3. Die beiden Lösungen brachte ich in eine Winkler-Hempel-Bürette, in der über gereinigtem Quecksilber 57,2 cm³ Wasserstoff (12° und 739 mm) sich befanden. Das Gasvolum betrug:

Nach	5	Minuten	= 55,0	cm³
„	10	„	= 51,6	„
„	15	„	= 49,2	„
„	20	„	= 47,6	„
„	25	„	= 44,6	„
„	30	„	= 42,6	„

nach 35 Minuten = 41,4 cm³
„ 40 „ = 40,0 „
„ 45 „ = 38,6 „
„ 50 „ = 37,8 „
„ 55 „ = 36,8 „
„ 60 „ = 35,6 „
„ 1 Std. 15′ = 31,6 „ (12° und 739 mm).

Reduz. Vol. = 52,52 cm³
= —29,01 cm³
23,51 cm³.

Da eine weitere Volumänderung nicht mehr eintrat, entfernte ich den überstehenden Wasserstoff und ersetzte ihn neuerdings mit 54 cm³ H_2. Es trat nun nochmals eine Kontraktion von 2,62 cm³ (korr.) ein, so daß insgesamt 26,13 cm³ (korr.) Wasserstoff verbraucht waren.

Da 0,1 g Fumarsäure 19 cm³ Wasserstoff zur Überführung in Bernsteinsäure benötigt, sind also 7,13 cm³ vom Palladium adsorbiert worden, was den früher gefundenen Werten entspricht.

Zur Isolierung der gebildeten Bernsteinsäure fällte ich das Kolloid mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 aus, filtrierte vom Gel ab, wusch nach und schüttelte das Filtrat möglichst oft mit wenig Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte trocknete ich, destillierte einen Teil des Äthers ab und überließ den Rest der freiwilligen Verdunstung. Es hinterblieb 0,0304 g schöner Kristalle, die den S.P. 181—182° zeigten, der der Bernsteinsäure zukommt. Da aber die Ausbeute zu gering war, konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Versuch IV. Ich nahm nun 0,3 g Fumarsäure in Arbeit, löste in 5 cm³ Wasser und neutralisierte.

Anderseits löste ich 0,05 g Palladium = 0,0769 g kolloidales Palladium (65 %) in 5 cm³ Wasser und brachte die beiden Lösungen in eine Winkler-Hempel-Bürette, in der sich über Quecksilber 70,0 cm³ Wasserstoff (12° und 727 mm) befanden. Das Gasvolum betrug:

Nach	5	Minuten	= 65,6	cm³
„	10	„	= 57,0	„
„	30	„	= 48,4	„
„	60	„	= 37,0	„
„	2	Stunden	= 28,0	„
„	3	„	= 20,1	„
„	4	„	= 18,0	„
„	27	„	= 15,2	„ (10° und 729 mm),

so daß auf 0° und 760 mm reduziert = 63,21

— 13,74

= 49,47 cm³ Wasserstoff adsorbiert wurden. Eine weitere Zugabe von Wasserstoff, sowie eine Zugabe von 0,02 g Palladium blieben ohne Einwirkung.

0,3 g Fumarsäure benötigen aber 57 cm³ Wasserstoff zur Hydrierung, so daß demnach die Reduktion nicht quantitativ verlaufen war. Die entstandene Bernsteinsäure isolierte ich, indem ich nach dem Ausfällen des Kolloids mit H_2SO_4 im neutralisierten Filtrat dieselbe in Form des Silbersalzes abschied, dasselbe mit H_2S zersetzte und im Filtrate vom AgS die Bernsteinsäure durch Eindampfen und Trocknen in vacuo gewann. Ich erhielt 0,2 g Ausbeute, die ich aus Äther umkristallisierte. S.P. 180°. Ausbeute 65,5 % der Theorie.

Analyse:

Angew. Subst.: 0,1034 g, 0,1536 g CO_2, 0,0464 g H_2O.

$C_4H_6O_4$: Ber. C = 40,68 %. Ber. H = 5,10 %.

Gef. C = 40,52 %. Gef. H = 4,99 %.

IV. Reduktion von Maleïnsäure.

Versuch I. Der Versuch wurde ganz analog den vorhergehenden ausgeführt. In einer mit gereinigtem Quecksilber und 63 cm³ Wasserstoff (12° und 735 mm) beschickten Winkler-Hempel-Bürette brachte ich die neutralisierte Lösung von 0,1 g Maleïnsäure in 5 cm³ Wasser und die Lösung von 0,05 g Palladium = 0,0769 g kolloidalem Palladium (65 %) in 5 cm³ Wasser zusammen. Das Gasvolum betrug:

Nach	5	Minuten	= 53,2	cm³
„	10	„	= 50,8	„
„	15	„	= 49,0	„
„	20	„	= 46,8	„
„	25	„	= 44,6	„
„	30	„	= 42,8	„
„	40	„	= 42,0	„
„	60	„	= 39,6	„
„	1	Std. 30′	= 37,4	„
„	3	„	= 34,0	„
„	5	„	= 32,2	„
„	7	„ 20′	= 30,4	„ (15° und 732 mm).

Die reduzierten Vol. sind = 57,52

$$-27{,}26$$

so daß $= 30{,}26$ cm³ H_2 verbraucht waren.

0,1 g Maleïnsäure benötigt dagegen 19,8 cm³ H_2 zur Überführung in Bernsteinsäure, so daß demnach 10,46 cm³ H_2 vom Palladium adsorbiert waren.

Die Isolierung der Bernsteinsäure geschah in derselben Weise, wie bei Fumarsäure angegeben, doch konnte auch hier bei der erhaltenen geringen Ausbeute nur der S.P. 182° festgestellt werden.

Versuch II. Zur Erzielung größerer Ausbeute nahm ich 0,3 g Maleïnsäure in Arbeit, löste in 7 cm³ Wasser und neutralisierte mit Na_2CO_3.

Anderseits löste ich 0,05 g Palladium = 0,113 g kolloidales Palladium (44,27 %) in 7,8 cm³ Wasser und brachte die beiden Lösungen in eine Winkler-Hempel-Bürette mit 72,4 cm³ Wasserstoff (14° und 734 mm). Das Gasvolum betrug:

Nach	5	Minuten	= 71,6	cm³	
„	30	„	= 49,6	„	
„	1	Std. 15′	= 35,2	„	
„	2	„	= 25,2	„	
„	3	„ 30′	= 19,6	„	
„	4	„	= 17,0	„	
„	14	„	= 13,4	„	
„	24	„	= 11,0	„	(11,5° u. 731 mm).

Korr. Vol. = 65,42
— 10,01
= 55,41 cm³ Wasserstoff waren verbraucht worden.

Da zur Überführung von 0,3 g Maleïnsäure in Bernsteinsäure aber 57 cm³ Wasserstoff nötig sind, ist die Reduktion nicht vollständig zu Ende.

Die Bernsteinsäure isolierte ich in Form ihres Silbersalzes und erhielt 0,1392 g Bernsteinsäure. S.P. 181°.

Analyse: Siehe Versuch III.

Versuch III. Zur Erlangung weiteren Analysenmaterials wiederholte ich den Versuch vollständig wie bei Versuch II, nur mit dem Unterschied, daß ich die Hempel-Bürette mit der schon beschriebenen Glaswanne kombinierte. Um die Hydrierung möglichst zu Ende zu führen, gab ich nach Aufhören der Wasserstoffadsorption neuen Wasserstoff hinzu und im weiteren

Verlauf neuerdings 0,025 g Palladium, gelöst in 7,5 cm³ Wasser, und erreichte auf diese Weise einen Verbrauch von 58,34 cm³ (korr.) Wasserstoff, also etwas mehr als bei Versuch II.

Zur Isolierung der Bernsteinsäure schlug ich nun einen andern Weg ein. Ich fällte das Kolloid mit verdünnter HCl, filtrierte vom Gel ab, wusch mit heißem Wasser nach und brachte das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Das so erhaltene, mit organischer Substanz noch verunreinigte Rohprodukt löste ich in absolutem Äther, filtrierte und verdampfte dann den Äther in vacuo, nachdem der größte Teil abdestilliert war. Ich erhielt 0,2091 g reine Bernsteinsäure mit dem S.P. 182°.

Analyse:

Angew. Subst.: 0,0880 g, 0,1309 g CO_2, 0,0405 g H_2O.

$C_4H_6O_4$: Ber. C = 40,68 %. Ber. H = 5,1 %.
Gef. C = 40,57 %. Gef. H = 5,1 %.

V. Reduktion von Acetonylaceton.

Den Versuch stellte ich analog den vorhergehenden in der Winkler-Hempel-Bürette über gereinigten Quecksilber an. In 13,8 cm³ Wasser waren gelöst 0,05 g Palladium = 0,113 g kolloidales Palladium (44,2 %) und 0,5 g Acetonylaceton. Ich begann den Versuch mit 71,8 cm³ H_2 (14° und 738 mm), sah aber sehr bald, daß in diesem Falle die Reduktion sehr langsam vor sich ging, indem nach 24 Stunden erst 30,4 cm (korr.) Wasserstoff verbraucht waren. Nach den gemachten Beobachtungen, daß erneuter Wasserstoff eine lebhaftere Reaktion hervorruft, entfernte ich den überstehenden Wasserstoff aus der Bürette und ersetzte ihn neuerdings durch 73 cm³ (16,5° und

739 mm) H_2. Nach 14 Stunden waren aber erst 0,87 H_2 katalytisch verbraucht. Ein Zusatz von 0,025 g Palladium = 0,0565 g kolloidalem Palladium bewirkte ebensowenig weitere Reaktion. Da ein halbes Gramm Acetonylaceton 97 cm³ Wasserstoff zur Hydrierung nötig hat, in der oben erwähnten unverhältnismäßig langen Zeit aber erst ein Drittel des nötigen Wasserstoffs verbraucht war, unterbrach ich den Versuch.

Offenbar wird die Ketongruppe um ein Bedeutendes schwerer durch Katalyse reduziert, wie die Doppelbindung C = C, daß sie reduziert wird, ist aus dem Versuch ersichtlich, doch ist die Zeitdauer zu groß, um von einer eklatanten „katalytischen" Wirkung sprechen zu können.

VI. Reduktion von Benzaldehyd.

Im Anschluß an dem Versuch, die Ketongruppe C=O zu reduzieren, lag es am nächsten, die Reaktion auf die Aldehydgruppe $C\begin{smallmatrix}H\\ \diagdown\!\!=\!\!\diagup\\ O\end{smallmatrix}$ zu untersuchen. Unter denselben Versuchsbedingungen und denselben Anordnungen behandelte ich eine Lösung von 0,5 g Benzaldehyd in 5 cm³ Alkohol und 0,05 g Palladium = 0,133 g kolloidalem Palladium in 5 cm³ Wasser mit 69 cm³ (16° und 739 mm) H_2.

Das Volum des Gases betrug:

Nach	5	Minuten = 67	cm³
„	13	„ = 59	„
„	25	„ = 53	„
„	35	„ = 50,8	„
„	50	„ = 45,6	„

nach 60 Minuten = 42,0 cm³ | Während dieser Zeit war
„ 2 Std. 50′ = 24,0 „ | der Apparat dem Sonnen-
„ 3 „ 10′ = 18,0 „ | lichte ausgesetzt, damit
„ 4 „ = 12,8 „ | einer Temper. Erhöh. auf 22°.
„ 5 „ 40′ = 9,0 „ (16° und 737 mm).

Ich gab nun neuerdings 60,4 cm³ Wasserstoff hinzu (16° und 737 mm) und erhielt:

Nach 15 Minuten = 59,0 cm³
„ 1 Stunde = 57,6 „
„ 3 „ = 56,4 „
„ 18 „ = 56,4 „ (15°)
„ 30 „ = 57,2 „ (16° und 736 mm).

Die Vol. korr., sind 56,81 cm³ Wasserstoff verbraucht worden, während theoretisch für 0,5 g Benzaldehyd 104 cm³ Wasserstoff nötig sind.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß der entstehende Benzylalkohol bei einer bestimmten Konzentration antikatalytisch wirkt, daher ein zu Endeführen der Katalyse ausgeschlossen ist.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes entfernte ich zuerst den noch vorhandenen Benzaldehyd durch Schütteln des Reaktionsgemisches mit Hydrazinsulfatlösung. Dabei schied sich das Palladium als Gel ab. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags kochte ich denselben wiederholt mit absolutem Alkohol aus, filtrierte vom Palladium-Gel ab, engte die Filtrate am Wasserbade ein und brachte schließlich in vacuo zur Trockne. Dabei hinterblieb das Benzalazin in Form der charakteristischen schön gelben Kristalle mit dem S.P. 95°. Ich erhielt eine Ausbeute von 0,2008 g.

Das Benzylalkohol enthaltende Filtrat engte ich in vacuo ein, extrahierte wiederholt mit Äther und

überließ die vereinigten Ätherauszüge dem freiwilligen Verdunsten. Dabei hinterblieb ein teilweise erstarrender Rückstand von 0,2152 g.

Aus diesem Rückstand isolierte ich mit Benzol und Petroläther eine geringe Menge Benzylalkohol und ein wohl kristallisiertes, in Alkohol lösliches Zwischenprodukt mit dem S.P. 91°, dessen Analyse wegen zu geringer Ausbeute vorerst nicht möglich war.

VII. Reduktion von Nitrobenzol.

Nachdem im zweiten Teil vorliegender Arbeit die Reduktion von Nitrobenzol bei Temperaturen bis zu 80° beschrieben ist, war es interessant zu untersuchen, ob bei der bisherigen Versuchsanordnung die Reduktion auch bei Zimmertemperatur vor sich gehe.

Ich behandelte zu dem Zwecke 0,12 g Nitrobenzol und 0,01 g Palladium (65,00 %) in wässerig-alkoholischer Lösung (6 + 6 cm³) mit 65,4 cm³ Wasserstoff (12,5° und 739 mm).

Nach	5	Minuten betrug das Vol.	= 53,0 cm³
„	10	„	= 49,6 „
„	20	„	= 42,6 „
„	25	„	= 39,8 „
„	40	„	= 28,0 „
„	1 Stunde	5'	= 18,2 „
„	1 „	45'	= 7,8 „
„	3	„	= 5,0 „

(14° und 730 mm).

Neuerdings hinzugegebener Wasserstoff wurde noch 13,34 cm³ (korr.) verbraucht, so daß insgesamt 68,17 cm³ (korr.) katalysiert wurden. Die angewendete Menge Nitrobenzol beansprucht 65,4 cm³ Wasserstoff zur Überführung in Anilin, so daß nach 2,77 cm³ vom Palladium

adsorbiert waren. Wie ersichtlich ist, wird die NO_2-Gruppe leicht und glatt in kurzer Zeit auf katalytischem Wege in die NH_2-Gruppe übergeführt.

Das entstandene Anilin isolierte ich nach der von Paal und Amberger (Ber. 28. 1390) angegebenen Methode als Anilinchlorhydrat und identifizierte es durch die Chlorkalkprobe und Überführung in Benzanilid. Ausbeute 0,1050 g Anilinchlorhydrat = 0,0754 g $C_6H_5NH_2$ = 82,11 % der theoretischen Ausbeute. Demnach sind auch nur 51,58 cm³ H_2 zur Reduktion verbraucht worden.

Nun haben C. Paal und C. Amberger (l. c.) nachgewiesen, daß in Wasser suspendierter Palladiummohr beim Durchleiten von Wasserstoff keine katalytische Wirkung auszuüben vermag.

Ich untersuchte nun die katalytische Wirkung suspendierten Palladiummohrs bei den im vorstehenden Versuch angewandten Versuchsbedingungen auf Nitrobenzol. Um ein Amalgamieren von Quecksilber und Palladiummohr zu vermeiden, wendete ich die mit der Glaswanne kombinierte Hempel-Bürette an (Fig. 1), suspendierte 0,05 Palladiummohr in einer wässerig alkoholischen Lösung (10 + 20 cm³) von 2,0 Nitrobenzol und behandelte nun mit Wasserstoff. Es ist nun interessant, daß nun nach

2 Stunden erst = 11,2 cm³ Wasserstoff, nach
15 „ „ = 28,6 „
22 „ „ = 37,0 „ Wasserstoff adsorbiert

waren. Ich versuchte nun durch höhere Temperatur eine Beschleunigung der Katalyse zu erzielen, indem ich die Glaswanne $^1/_4$ Stunde auf 70° erwärmte. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigte sich, daß nur 10,6 cm³ adsorbiert waren. Nach 25 Stunden waren

insgesamt 53,8 cm³ Wasserstoff verbraucht, nach 41 Stunden erst 80 cm³.

2 g Nitrobenzol benötigen aber 1090 cm³ Wasserstoff, so daß bei dem normaler Weise immer langsamer vor sich gehenden Verlauf der Katalyse im Vergleich mit der Wirkung des kolloidalem Palladiums die Wirksamkeit des Mohrs merklich geringer ist.

Wie der Vorversuch zeigt hatten 0,01 g kolloidalen Palladiums bereits innerhalb 3 Stunden 55,4 cm³ Wasserstoff katalysiert, während beim Mohrversuch in 25 Stunden 53,8 cm³ Wasserstoff verbraucht wurden.

VIII. Reduktion von Benzonitril.

Versuch I. 0,5 g Benzonitril löste ich in 5 cm³ Alkohol (96%), anderseits 0,05 g Palladium = 0,113 g kolloidales Palladium (44,27%) in 5 cm³ Wasser und behandelte das Gemisch dieser Lösung in der Winkler-Hempel-Bürette mit Wasserstoff. Der Alkohol genügte um die angewandte Menge Benzonitril vollständig in Lösung zu halten.

Das Volum betrug:

74,2 cm³ Wasserstoff (14° und 738 mm)

nach	15	Minuten	= 69,6 cm³	Wasserstoff
„	25	„	= 65,6 „	„
„	55	„	= 58,4 „	„
„	70	„	= 55,4 „	„
„	85	„	= 51,6 „	„
„	13	Stunden	= 40,2 „	„

(13° und 740 mm).

Hier blieb nun das Volum konstant. Da ich aber des öfteren bemerkt hatte, daß neu hinzugegebener Wasserstoff die katalytische Wirkung wieder erneuert, ent-

fernte ich den überstehenden Wasserstoff und gab nun wiederum 52,8 cm³ (13° und 740 mm) dazu.

Das Volum betrug:

Nach 30 Minuten = 49,0 cm³
„ 1 Std. 30′ = 40,0 „ | Während dieser Zeit enorm
„ 2 „ 50′ = 19,6 „ | schneller Adsorption war
„ 3 „ 50′ = 15,8 „ | der Apparat von direktem
„ 5 „ = 12,8 „ | Sonnenlichte bestrahlt.
„ 5 „ 15′ = 11,6 „ (15° und 735 mm).

Ich erneuerte nun nochmals den Wasserstoff und erhielt wiederum eine Adsorption von 52,12 cm³ innerhalb zwölf Stunden.

Ich unterbrach nun den Versuch, nachdem 120,38 cm³ H_2 adsorbiert waren.

I. Wasserstoffüllung korr. = 30,49 cm³ innerh. 13 Std.
II. „ „ = 37,77 „ „ 5 „
III. „ „ = 52,12 „ „ 12 „
= 120,38 cm³.

Theoretisch brauchen 0,5 g zur Hydrierung 217 cm³ H_2, wenn auf ein $C_6H_5CN = 2H_2$ berechnet werden.

In der Annahme, daß nach

$$C_6H_5C{\equiv}N + H_2 + HOH = C_6H_5C{<}\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + NH_3$$

entstanden wäre, brach ich deshalb den Versuch nach Verbrauch der Hälfte der berechneten Menge Wasserstoffs ab.

Ich spülte die Kolloid-Benzonitrillösung nun quantitativ aus der Hempel-Bürette, brachte vorerst in vacuo den Alkohol zur Verdunstung, und säuerte dann mit H_2SO_4 die Lösung an. Die Lösung roch stark nach Ammoniak. Die saure Lösung ätherte ich wiederholt aus, vereinigte die ätherischen Auszüge und schüttelte sie sodann mit einer Lösung von Hydrazin-

sulfat, um gebildeten Benzaldehyd als Benzalazin zu isolieren. Ich konnte jedoch kein Benzalazin nachweisen.

Ich machte nun die ausgeätherte Kolloidlösung alkalisch und extrahierte wieder mit Äther. Die vereinigten Ätherausschüttelungen trocknete ich und versetzte mit alkohol. HCl. Dabei erhielt ich beim Verdunsten in vacuo Kristalle, die nach dem Umkristallisieren den S.P. 258° zeigten.

Aus der Mutterlauge erhielt ich Kristalle, die den S.P. 198—215° hatten. Das Produkt mit dem S.P. 258° konnte ich beim nächsten Versuch als salzsaures Dibenzylamin identifizieren, die aus der Mutterlauge erhaltenen Kristalle scheinen ein Gemenge von chlorwasserstoffsauren Di- und Monobenzylamin zu sein. Die Hydrierung verläuft also gleich von Anbeginn an in dem Sinne, daß zwei Moleküle Benzonitril, Ammoniak abspaltend, zu Dibenzylamin reduziert werden, nebenher entsteht etwas Monobenzylamin.

Interessant ist bei dem Versuche zuerst die langsame Katalyse, die dann mit neuem Wasserstoff unter dem Einfluß des Sonnenlichts kolossal energisch vor sich geht und lebhaft weiter geht.

Die Doppelbindung bezw. die dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff wird hier leicht gelöst. Der nachstehende

Versuch II zeigt im allgemeinen dasselbe Bild. Ich änderte die Versuchsanordnung nur in dem Sinne, daß ich die Winkler-Hempel-Bürette mit der früher beschriebenen Glaswanne kombinierte. Diese Glaswanne enthält inkl. Verbindungsstück mit der Bürette 58 cm³ Wasserstoff. Ich brachte nun in die-

selbe 1,0 g Benzonitril und 0,1 g Palladium = 0,226 g kolloidales Palladium (44,27 %) gelöst in 10 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser. Die Konzentration der Lösung glich also der des Versuches I vollständig, nur hatte ich die doppelte Menge in Angriff genommen.

Ich behandelte nun die Lösung mit Wasserstoff, wobei die Wanne, die in einem Ring schwebend angebracht war, vollständig in Ruhe blieb. An der Bürette konnte ich das jeweilige Volumen ohne Erschütterung der Kolloidlösung ablesen. Das Vol. betrug 74,4 cm³ (bei 15° und 731 mm).

Nach 11	Minuten	= 68,0 cm³		
„ 14	„	= 65,8	„	Wanne in Bewegung
„ 15	„	= 62,0	„	„ „ „
„ 16	„	= 56,0	„	„ „ „
„ 17	„	= 54,8	„	„ „ Ruhe
„ 20	„	= 46,6	„	„ je 1 Min. geschüttelt
„ 24	„	= 37,0	„	„ „ 1 „ „
„ 27	„	= 28,0	„	„ „ 1 „ „
„ 30	„	= 26,6	„	„ in Ruhe
„ 35	„	= 23,4	„	
„ 37	„	= 14,2	„	„ 1 Min. geschüttelt
„ 39	„	= 6,4	„	„ 1 „ „
„ 43	„	= 5,0	„	(15° und 731 mm).

Ich gab nun neuerdings gemessene Menge Wasserstoff hinzu, hielt die Glaswanne durch einen Schüttelapparat in konstanter Bewegung und erzielte damit innerhalb 2 Tagen eine Adsorption von 442,2 cm³ (reduzierte Vol.) Wasserstoff. 1,0 Benzonitril benötigt zur Hydrierung 434 cm³ Wasserstoff, so daß noch 7,8 cm³ des verbrauchten H_2 vom Palladium adsorbiert waren.

Der Verlauf dieser Katalyse zeigt deutlich den Unterschied der Adsorption, wenn die Kolloidlösung in Ruhe oder in Bewegung gehalten wird. Anfangs

geht die Katalyse an sich langsam, gleichsam als ob das Kolloid erst zur Wasserstoffübertragung sich in irgend einer Weise ändern müßte. Dann folgt aber sofort lebhafte Katalyse, besonders beim Schütteln des Apparates, wo pro Minute 8—9 cm^3 Wasserstoff adsorbiert wurden. In 8 Minuten Ruhepause wurden dann nur 4,6 cm^3 adsorbiert, daraufhin aber pro Schüttelminute wieder 8—9 cm^3.

Ich konnte diese Beobachtung noch lange in gleichem Maße machen, bis gegen Ende der Gesamtadsorption pro Minute nur mehr 4 cm^3, 3 cm^3 und schließlich nur mehr 1 cm^3 adsorbiert wurde.

Eine eigenartige Erscheinung ist, daß wiederholte Male auch durch Schütteln keine Wasserstoffaufnahme mehr zu konstatieren war, nach kürzerer oder längerer Ruhe, dieselbe jedoch plötzlich wieder einsetzte. Wie diese Tatsache aufzufassen ist, ist nicht mit Bestimmtheit zu erklären, vielleicht als Vergiftung oder Lähmung, von der das Kolloid sich jedoch in kurzer Zeit zu erholen vermag. Zur Isolierung der Reaktionsprodukte schlug ich denselben Weg wie bei Versuch I ein und erhielt mit Hydrazinsulfat wohl charakterisiertes Benzalazin, das den S.P. 95° zeigte. In diesem Falle konnte ich also als Zwischenprodukt den Benzaldehyd, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, nachweisen.

Aus dem alkalischen Filtrat erhielt ich 0,5690 g kristallisierte Substanz, die nach dem Umkristallisieren den S.P. 258° zeigte, also wie bei Versuch I als Dibenzylaminchlorhydrat anzusprechen war. Die Chlorbestimmung ergab:

Angew. Substanz 0,0788 g. $C_{14}H_{16}NCl$.

Gefunden: AgCl = 0,0482 g = 0,0119 g Cl = 15,12 % Cl.

Berechnet: AgCl = 0,0483 g = 15,21 % Cl.

Aus der Mutterlauge resultierten Kristalle, die den S.P. 205—240° zeigten, wahrscheinlich ein Gemenge von Di- und Monobenzylaminchlorhydrat.

Versuch III. Da bei diesen Versuchen, Benzonitril zu reduzieren, das Zwischenprodukt, der entstehende Benzaldehyd, nicht zu fassen war, versuchte ich die Reduktion mit Palladiumschwarz zu erzielen, um dann, wenn die Möglichkeit gegeben, in saurer Lösung zu arbeiten und auf diese Weise das NH_3 sofort beim Entstehen binden zu können. Ich stellte erst einen orientierenden Versuch in neutraler wässrig alkoholischer Lösung an, indem ich in je 10 cm³ Alkohol und Wasser 1,0 Benzonitril löste und diese Lösung in die mit der Hempel-Bürette verbundene und mit Wasserstoff gefüllte Glaswanne brachte. In dieser Benzonitrillösung waren 0,1 g frisch hergestelltes Palladiumschwarz suspendiert.

Das Anfangs-Vol. betrug:

74,8 cm³ (13° und 736 mm)
69,0 „ nach 5 Minuten
58,4 „ „ 20 „
42,4 „ „ 1 Stunde 30'
39,0 „ „ 2 „ 22'
30,6 „ „ 7 „
29,6 „ (nachdem die Wanne 1' stark geschüttelt wurde)
3,0 „ nach 24 Stunden 20'. (14° und 736 mm).

Neuerdings gemessene Menge Wasserstoff hinzugefügt, gab folgende Absorption:

82,6 cm³ (14° und 736 mm)
60,6 „ nach 1 Stunde 5'
57,6 „ „ 1 „ 40'
55,6 „ „ 1 „ 60'
52,2 „ „ 4 „ 10'
17,8 „ „ 48 „ (15° und 737 mm) konstantes Vol.

Die Volumina auf 0° und 760 mm reduziert ergeben:

67,92 74,74
2,71 16,02

65,21 + 58,72 = 123,93 cm³ adsorbierten Wasserstoffs. (1 g Benzonitril benötigt zur Hydrierung 434 cm³ H_2).

Ich spülte nun die Lösung aus der Glaswanne in ein Kölbchen, filtrierte vom Palladiumschwarz ab, säuerte mit verdünnter H_2SO_4 an und ätherte wiederholt aus. Nach dem Abdestillieren und schließlich Verdunsten des letzten Äthers in vacuo hinterblieb ein gelbliches Öl, das sich als unverbrauchtes Benzonitril erkennen ließ.

Benzaldehyd konnte mittels der Benzalazinprobe (Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung) nicht nachgewiesen werden.

Die ausgeätherte saure Lösung machte ich nun alkalisch und ätherte wiederum aus. Das salzsaure Salz der Base, das ich aus der alkalischen Ausschüttelung isolierte, war wohlkristallisiert und zeigte den S.P. 258°, war mithin, wie bei Versuch I und II, salzs. Dibenzylamin.

Versuch IV. Nachdem sich nun gezeigt hatte, daß Palladiumschwarz, bei konstanter Berührung mit der zu reduzierenden Substanz und Wasserstoff, Benzonitril zu reduzieren vermag, versuchte ich nun die Reduktion in schwefelsaurer Lösung, um das entstehende NH_3 zu binden und Benzaldehyd isolieren zu können.

Die Versuchsanordnung ist genau dieselbe wie bei Versuch III, nur fügte ich noch 0,238 g H_2SO_4, also den vierten Teil der berechneten Menge H_2SO_4 hinzu.

Da sich das Palladiumschwarz während des Schüttelns der Glaswanne zusammenballte, sistierte sehr bald die Absorption von H_2 und ich fügte nun abermals 0,2 g Palladiumschwarz, suspendiert in 10 cm^3 Alkohol und Wasser (zu gleichen Teilen) durch Senken der Niveauröhre hinzu.

Es wurden nun unter fortwährendem Schütteln der Glaswanne mittels Schüttelapparates 498,98 cm^3 (korr.) Wasserstoff adsorbiert. Die Lösung behandelte ich nun wie bei Versuch III. Aus der Ausschüttelung aus sauerer Lösung hinterblieb eine sirupartige Masse, jedoch in so geringer Menge, daß dieselbe nicht näher untersucht werden konnte.

Aus der Ausschüttelung aus alkalischer Lösung konnte ich wiederum eine Base isolieren, deren salzsaures Salz den S.P. 257,5° zeigte und sich nach der Analyse als Dibenzylamin erwies.

Angew. Subst.: 0,0864 g, 0,0525 g AgCl.

$C_{14}H_{16}NCl$. Berechnet 15,21 Cl.

Gefunden 15,12 Cl.

Aus der Mutterlauge des salzsauren Dibenzylamins erhielt ich bei weiterem Einengen derbe Kristalle, die sich bei langsamen Verdunsten des Lösungsmittels (Wasser) abschieden. Nach dem Abfiltrieren führte ich diese Substanz durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung in deren Benzoylverbindung über, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den S.P. 106° zeigten. Wie der gefundene S.P. vermuten ließ, lag die Benzoylverbindung des Monobenzylamins vor, die Analyse bestätigte auch die Richtigkeit dieser Annahme.

Angew. Subst.: 0,0986 g, 0,2900 CO_2, 0,0562 H_2O

$C_{14}H_{13}NO$. Berechnet: 79,6 C, 6,16 H.

Gefunden: 80,1 C, 6,30 H.

Wie schon bei den vorhergehenden Versuchen bemerkt, entsteht demnach immer neben Dibenzylamin, das in größerer Menge gebildet wird, etwas Monobenzylamin.

Versuch V. Da im Vorversuch weniger als die zur Bindung des entstehenden NH_3 berechnete Menge H_2SO_4 angewendet wurde, wiederholte ich nun den Versuch in ganz gleicher Anordnung unter denselben Bedingungen mit 1,0 Benzonitril und 0,3 g Palladiumschwarz, jedoch unter Zugabe von 0,980 g H_2SO_4, der zur Bindung des entstehenden NH_3 nötigen Menge. Der Versuch verlief wie Versuch IV., es wurden bei fortwährendem Schütteln der Glaswanne innerhalb 3 Tage 494,28 cm^3 (korr.) Wasserstoff verbraucht, also 60 cm^3 mehr, als zur Reduktion von 1 g Benzonitril (434 cm^3) nötig sind. Da es bei diesem Versuche hauptsächlich galt, den als Zwischenprodukt auftretenden Benzaldehyd zu fassen:

$$C_6H_5CN + H_2 + HOH = C_6H_5C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix} + NH_3,$$

filtrierte ich nach Beendigung der Wasserstoffadsorption vom Palladiumschwarz ab. Die saure alkoholisch-wässrige Lösung befreite ich in vacuo vom Alkohol. Die Lösung blieb klar. Mit Hydrazinsulfatlösung geschüttelt, schied sich kein Benzalazin ab, es war also auch in diesem Falle, trotzdem das NH_3 sich an H_2SO_4 hätte binden können, kein Benzaldehyd zu finden.

Ich konnte wiederum Mono- und Dibenzylamin nachweisen, nachdem aber das gesamte Reaktionsprodukt dieser beiden Basen, gewogen als salzsaures Salz, nur 0,4252 g betrug, muß offenbar noch eine andere Verbindung entstanden sein, da auch unverbrauchtes Benzonitril nicht mehr vorhanden war.

IX. Reduktion von Äthylencyanid.

Wie aus nachfolgendem Versuche hervorgeht, gelingt es mit Hilfe von kolloidalem Palladium Äthylencyanid zu reduzieren. Die Reduktion verlief anfangs normal, gegen Ende der Adsorption jedoch trotz fortwährenden Schüttelns ziemlich langsam. Ich benutzte zu diesem Versuche wiederum die mit der Winkler-Hempel-Bürette verbundene Glaswanne, die ich mit Wasserstoff füllte und sodann durch Senken der Niveauröhre mit einer Lösung von 1,0 Äthylencyanid und 0,1 g Palladium = 0,2249 g kolloidalem Palladium (44,25 %) in 20 cm³ Wasser und 5 Tropfen $^1/_{10}$ NaOH beschickte.

Das Volumen des Wasserstoffs betrug:

72,4 cm³ (15° und 736 mm)
71,2 „ nach 2'
68,4 „ „ 5'
67,2 „ „ 8'
66,0 „ „ 10'
63,0 „ „ 21'
60,8 „ „ 30'
55,8 „ „ 52'
53,8 „ „ 62', der Apparat befand sich bis hierher völlig unbewegt.
42,0 „ „ 1h 8' es wurde 2' lang geschüttelt
35,4 „ „ 1h 11' „ „ 1' „ „
32,2 „ „ 1h 16' = 5' lang unbewegt
23,2 „ „ 1h 22' = 2' wurde geschüttelt
10,8 „ „ 1h 32' = 3' „ „
3,2 „ „ 1h 42' = Apparat blieb in Ruhe. (14,5° und 736 mm.)

Ich gab nun neuerdings gemessene Mengen Wasserstoff hinzu, setzte die Glaswanne durch den

Schüttelapparat in dauernde Bewegung und konnte so in 4 Tagen 656,0 (korr.) cm^3 Wasserstoff adsorbieren.

Da 1 g Äthylencyanid 560 cm^3 Wasserstoff theoretisch zur Reduktion verbraucht, sind 96 cm^3 Wasserstoff mehr verbraucht worden. Welcher Art das oder die entstehenden Reaktionsprodukte sind, konnte ich bei der geringen Ausbeute derselben nicht feststellen. Die Vermutung, daß Derivate des Pyrrols entstehen, bestätigte sich nicht. Ich spülte die Kolloidlösung aus der Glaswanne in einen Kolben und unterwarf den Inhalt der Destillation im Wasserdampfstrom. Im Destillat, wie im Rückstand, ließen sich jedoch nur reichliche Menge von NH_3 nachweisen.

Ich säuerte nun die Lösung mit H_2SO_4 an, filtrierte vom Palladiumgel ab und untersuchte das Filtrat auf die Fähigkeit, mit Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure Salze zu bilden. Fällungen entstanden mit vorgenannten Salzen in allen Fällen, erst nach längerem Stehen bildete die Fällung mit Goldchlorid kleine Kristalle, die Hauptmasse blieb amorph. Ich salzte nun das ganze Filtrat vom Palladiumgel mit K_2CO_3 aus, wodurch sich eine in Äther lösliche weiße Masse ausschied. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung filtrierte ich und versetzte mit wässriger HCl. Nach dem Verdunsten des Äthers und Trocknen in vacuo hinterblieb nur eine ganz geringe Menge einer sirupartigen Masse, die sich auch nach langem Stehen nicht veränderte. Verschiedentlich angestellte Versuche, den Körper zu identifizieren, konnten nicht zu einem bestimmten Abschluß gebracht werden, da die Ausbeute zu gering war.

X. Reduktion von Mandelsäurenitril.

Einen ganz unerwarteten Verlauf nahm die katalytische Reduktion des Mandelsäurenitrils, indem auch hier der Hauptsache nach Dibenzylamin neben wenig Benzylamin gebildet wurde. Gleichzeitig wurden noch kleine Mengen einer sirupartigen Flüssigkeit erhalten, die wohl aller Wahrscheinlichkeit nach mit Benzylalkohol identisch sind, jedoch wegen der geringen Ausbeute nicht genau analysiert werden konnten. Endlich resultierte noch eine sehr gut kristallisierende Base, die jedoch ebenfalls wegen der geringen Ausbeute nicht identifiziert werden konnte. Die nach der katalytischen Reduktion erhaltene Lösung riecht ammoniakalisch. Die C≡N-Gruppe wird also auch hier in der Weise reduziert, daß NH_3 gebildet wird, welches sich unter Spaltung des Moleküls mit dem entstehenden Aldehyd zu Hydrobenzamid unter H_2O Austritt verbindet. Das intermediär sich bildende Hydrobenzamid geht in Mono- bezw. Dibenzylamin über bei weiterer Reduktion, während anderseits Benzylalkohol und die noch nicht untersuchte Base entstehen.

Den Versuch führte ich in der Winkler-Hempel-Bürette, die mit gereinigtem Quecksilber gefüllt und mit der früher beschriebenen Glaswanne verbunden wurde, aus.

Versuch I. 0,4410 g Mandelsäurenitril löste ich in 10 cm³ absolutem Alkohol, anderseits 0,0937 g Palladium = 0,2120 g kolloidales Palladium (44,2 %) in 10 cm³ destillierten Wassers und brachte diese Lösungen in die Glaswanne, nachdem der Apparat vorher mit Wasserstoff gefüllt worden war. Die Glaswanne setzte ich nun mittels der Schüttelmaschine in stete Bewegung, um so dem Wasserstoff immer neue

Flüssigkeitsoberflächen zu bieten. Innerhalb vier Tagen wurden auf diese Weise 130,1 cm³ (korr.) Wasserstoff adsorbiert bezw. katalysiert, während 0,4410 g Mandelsäurenitril 168 cm³ Wasserstoff zur Reduktion theoretisch benötigen.

Nachdem kein Wasserstoffverbrauch mehr nachzuweisen war, unterbrach ich den Versuch, spülte die Lösung aus der Glaswanne in eine Glasschale und verdunstete den Alkohol in vacuo. Hernach säuerte ich die Lösung mit etwas H_2SO_4 an, extrahierte wiederholt mit Äther, trocknete die vereinigten Ätherauszüge mit getrocknetem Natriumsulfat und destillierte sodann den Äther ab. Es hinterblieb nun ein gelbliches Öl, das in Wasser unlöslich war. Wegen zu geringer Ausbeute konnte es leider nicht weiter untersucht werden.

Die angesäuerte und ausgeätherte Lösung filtrierte ich nun vom ausgeschiedenen Palladiumgel ab, machte alkalisch, extrahierte wiederholt mit Äther und trocknete die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine sirupartige Flüssigkeit, die mit HCl sofort zum Kristallbrei erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser resultierten lange, nadelartige Kristalle, die den S.P. 257° zeigten.

Versuch II. Um größere Ausbeuten an Reaktionsprodukten zu erzielen, wiederholte ich den Versuch in genau derselben Weise, jedoch unter Anwendung einer Lösung von 1,5 g Mandelsäurenitril in 15 cm³ absolutem Alkohol und 0,3 g Palladium = 0,679 kolloidalen Palladiums (44,25%) in 15 cm³ Wasser. Durch fortdauerndes Schütteln der Glaswanne erzielte ich einen Verbrauch von 469,9 cm³ (korr.) Wasserstoff innerhalb fünf Tagen.

Da die Katalyse nun sistierte, beendete ich den Versuch und isolierte nun die Reaktionsprodukte wie bei Versuch I beschrieben.

Beim Verdunsten des Ätherauszuges aus saurer Lösung hinterblieb eine sirupartige Flüssigkeit. Eine Probe davon im Probierrohr vorsichtig erhitzt, destillierte teilweise, teils hinterließ sie kohligen Rückstand. Die Anwesenheit von Stickstoff wies ich durch Erhitzen mit metallischem Natrium nach (Berlinerblaureaktion). Eine Analyse der Flüssigkeit ergab Werte:

Angew. Subst. 0,1806 g: 0,5054 CO_2, 0,1160 H_2O

C_7H_8O. Berechnet: 77,77 C, 7,40 H,

Gefunden: 76,30 C, 7,10 H,

die sehr nahe denen des Benzylalkohols liegen, für Kohlenstoff und Wasserstoff, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß die erhaltene sirupartige Flüssigkeit hauptsächlich Benzylalkohol ist, dem Spuren unverbrauchten Mandelsäurenitrils beigemengt sind.

Der Ätherauszug aus alkalischer Lösung lieferte eine Base, deren salzsaures Salz nach dem Umkristallisieren aus Wasser den S.P. 257° zeigte. Die Clorbestimmung des Körpers, lange nadelartige Kristalle, erfolgte, wie beim Benzonitrilversuch beschrieben und ergab:

Angew. Subst. = 0,0584 g: 0,0356 g AgCl.

$C_{14}H_{16}NCl$. Berechnet: 15,21 Cl,

Gefunden: 15,07 Cl.

Durch den Schmelzpunkt, der für saures Dibenzylamin bei 258° angegeben ist, und die Chlorbestimmung des salzsauren Salzes ist die Base als Dibenzylamin identifiziert.

Ich kochte nun das abfiltrierte Palladiumgel nochmals mit absolutem Alkohol aus, filtrierte und über-

ließ den Alkohol der freiwilligen Verdunstung. Es hinterblieben dann eisblumenartige, ziemlich derbe Kristalle, deren Identifizierung jedoch wegen zu geringer Ausbeute unmöglich war.

Aus der Mutterlauge des Dibenzylaminchlorhydrats endlich konnte ich durch Behandeln mit Benzoylchlorid einen Körper abscheiden, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den S.P. 106° zeigte, ein Beweis, daß auch hier die Benzoylverbindung des Monobenzylamins vorlag, daß also bei der Reduktion von Mandelsäurenitril neben Dibenzylamin auch etwas Benzylamin gebildet wird. [Cf. Versuch IV, Reduktion von Benzonitril.]

XI. Reduktion von Benzaldoxim.

Die Reduktion der Gruppe C = N ging in vorliegendem Falle ziemlich leicht und glatt vor sich und zwar unter Lösung der Doppelspannung in $CH_2—NH_2$. Beim ersten Versuche benutzte ich eine wässrig-alkoholische Lösung, bei den beiden letzten jedoch wässrig-alkalische Lösung, da bei Versuch I leicht Gelbildung eintrat.

Versuch I. Den Versuch führte ich in der Winkler-Hempel-Bürette über frisch gereinigtem Quecksilber aus. Eine Lösung von 0,05 g Palladium = 0,0802 g kolloidales Palladium in 5 cm³ Wasser und eine Lösung von 0,578 g Benzaldoxim in 5 cm³ absolutem Alkohol behandelte ich mit Wasserstoff. Nachdem innerhalb dreier Stunden 70 cm³ Wasserstoff adsorbiert waren, trat plötzlich Gelbildung ein. Ich gab nun einige Tropfen $^1/_{10}$ Natronlauge hinzu, wodurch das Gel wieder in Sol überging. Während mit Eintritt des Gelzustandes die Adsorption von Wasser-

stoff sofort sistierte, trat nun neuerdings Wasserstoffübertragung ein. Nach einer Gesamtadsorption von 130,69 cm³ (korr.) Wasserstoff, blieb das Volum des Wasserstoffs konstant, worauf ich den Versuch unterbrach.

Theoretisch sind zur Reduktion von 0,578 g Benzaldoxim, wenn 4 H in Rechnung gesetzt werden, 268 cm³ Wasserstoff erforderlich.

Zur Isolierung der gebildeten Base spülte ich die Lösung aus der Bürette, verdunstete den Alkohol in vacuo und versetzte dann mit K_2CO_3. Diese alkalische Lösung extrahierte ich nun wiederholt mit Äther, trocknete die vereinigten ätherischen Auszüge mit entwässertem Natriumsulfat und verdunstete den Äther in vacuo. Es hinterblieb eine sirupartige Masse, die auf Zusatz von verdünnter HCl sofort zum Kristallbrei erstarrte. Aus Wasser umkristallisiert, resultierten lange, nadelartige Kristalle, die den S.P. 255—256° zeigten, so daß die Annahme eines vorliegenden Dibenzylaminchlorhydrats nahe lag.

Die Chlorbestimmung des Salzes ergab:

Angew. Subst. 0,0582 g C: 0,0358 g AgCl
= 15,215 % Cl.

$C_{14}H_{16}NCl$. Berechnet Cl = 15,21 %.

Versuch II. Der Versuch wurde analog Versuch I ausgeführt, jedoch löste ich die angewandten 0,626 g Benzaldoxim in der berechneten Menge NaOH (0,208 g NaOH in 10 cm³ Wasser) und brachte hierin 0,05 g Palladium = 0,0802 g kolloidales Palladium in Lösung. Mit Wasserstoff behandelt trat jedoch schon nach 20 Minuten totale Gelbildung ein, die offenbar die hohe Konzentration bezw. die Elektrolytwirkung zur Ursache hatte. Eine Wasserstoffadsorption fand

nun nicht mehr statt, weshalb ich den Versuch beendete. Obwohl erst 5 cm³ Wasserstoff adsorbiert waren, machte sich bereits deutlich der Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar, so daß die Annahme nahe liegt, daß intermediär Benzaldehyd bei der Reduktion auftritt. Der Prozeß ließe sich demnach folgendermaßen wiedergeben:

$$C_6H_5—C—H \quad = \quad C_6H_5—C—OH$$
$$\quad\quad\| \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\|$$
$$\quad\quad N—OH \quad\quad\quad\quad\quad N—H.$$

Das Auftreten des Benzaldehydgeruchs zeigt nun, daß nicht $C_6H_5—C=H_2$ entsteht, wie zu erwarten wäre, sondern daß Benzaldehyd und Ammoniak gebildet wird, die dann unter Einwirkung des aktivierten Wasserstoffs in Dibenzylamin übergeführt werden. (Cf. Benzaldehydversuch.)

Versuch III. Derselbe Versuch wurde genau wiederholt, mit dem Unterschiede nur, daß ich die Lösung auf 25 cm³ verdünnte, um die Elektrolytwirkung zu eliminieren. Nach einer Adsorption von 56,7 cm³ (korr.) Wasserstoff trat jedoch trotzdem wieder Gelbildung ein. Ich fügte nun neuerdings 0,02 g Palladium gelöst in 5 cm³ Wasser hinzu, was eine weitere Adsorption von 20 cm³ Wasserstoff zur Folge hatte. Neuerdings eingetretene Gelbildung zeigte jedoch, daß die Konzentration immer noch zu hoch und ein zu großer Alkaligehalt von Anfang an die kolloidale Lösung in den Gelzustand überführt, in dem eine Wasserstoffübertragung nicht mehr stattfindet.

Nachtrag zu Versuch I. Analog den Versuchen mit Benzonitril, bei denen auch neben Dibenzylamin Monobenzylamin gebildet wurde, erhielt ich auch bei

Versuch I aus den Mutterlaugen des Dibenzylamins nicht geringe Mengen Monobenzylamin.

Nachdem durch wiederholtes Einmengen der Mutterlaugen alles Dibenzylamin, das etwas schwerer in Wasser löslich ist als Benzylamin, auskristallisiert war, behandelte ich dieselben mit Benzoylchlorid und Natronlauge und erhielt dadurch eine feste Benzoylverbindung. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen löste ich den Körper in 50% Alkohol und überließ der Kristallisation. Es resultierten nun blättchenartige Kristalle, die den S.P. 106° zeigten. Nachdem für die Benzoylverbindung des Monobenzylamins (die Analyse derselben siehe Benzonitrilversuch) der S.P. 105° gefunden wurde, ist es demnach außer Zweifel, daß auch bei der Reduktion des Benzaldoxims neben Dibenzylamin Benzylamin gebildet wird.

XII. Reduktion von Traubenzucker.

Versuch I. 0,2 g reiner Traubenzucker und 0,03 g Palladium = 0,0462 g kolloidales Palladium (65,00%) wurden in 12,8 cm³ Wasser gelöst und die Lösung in einer Winkler-Hempel-Bürette über gereinigtem Quecksilber mit Wasserstoff behandelt. Das Anfangsvolum betrug:

47,7 cm³ Wasserstoff (12,5° und 740 mm)
45,0 „ nach 5 Minuten
41,0 „ „ 10 „
37,4 „ „ 18 „
36,0 „ „ 35 „
35,3 „ „ 65 „
34,2 „ „ 4 Stunden.

Da infolge eines Defektes an der Bürette der Versuch unterbrochen werden mußte, konnte ich die

Kolloidlösung nur mehr qualitativ untersuchen. Zu diesem Behufe fällte ich das Palladium mit wenig verdünnter H_2SO_4 und filtrierte ab.

Ich fällte nun mit $Ba(OH)_2$ die H_2SO_4 aus, bis weder H_2SO_4 noch $Ba(OH)_2$ nachzuweisen war und dampfte zum Sirup ein.

Nach dem Erkalten extrahierte ich den Traubenzucker mit absolutem Alkohol, den Rückstand versetzte ich mit 60% Alkohol, wodurch er in Lösung ging. Diese Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung kaum spurenweise, während der alkoholische Extrakt I momentan Fehling reduziert. Quantitativ ist also diese Trennung von Sorbit und Traubenzucker nicht. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Sorbitlösung in vacuo hinterblieb eine teils kristallinische, teils sirupartige Masse, die wegen zu geringer Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte.

Versuch II. 0,2 g Traubenzucker und 0,05 g Palladium = 0,077 g kolloidales Palladium löste ich in 12,5 cm³ Wasser und behandelte die Lösung in der Winkler-Hempel-Bürette mit Wasserstoff.

Das Volum betrug:

55,6 cm³ (13,5° und 730 mm),

während der Zugabe des Kolloids:

50,8	cm³				
43,0	„	nach	5	Minuten	
42,2	„	„	15	„	
41,0	„	„	60	„	
39,8	„	„	2	Stunden	
37,0	„	„	3	„	50 Minuten
36,8	„	„	20	„	(15° und 738 mm).

Da nun das Volum konstant blieb, ersetzte ich den Wasserstoff durch neuen Wasserstoff, da dadurch

bereits wiederholt eine Fortsetzung der Katalyse ermöglicht wurde. Es wurden aber nur mehr 2,17 cm^3 (korr.) Wasserstoff katalysiert, so daß insgesamt 18,96 cm^3 (korr.) verbraucht wurden. Theoretisch wären zur Überführung von 0,2 g Traubenzucker in Sorbit 22,8 cm^3 notwendig.

Interessant ist auch bei diesem Versuch die rasche Adsorption der ersten 12 cm^3 Wasserstoff im Vergleich zu den nachfolgenden 6,9 cm^3. Offenbar katalysiert zuerst das Palladium den Präparatsauerstoff und dann erst beginnt die eigentliche katalytische Reduktion.

Zur Bestimmung des Sorbits füllte ich wieder das Palladium mit verdünnter H_2SO_4, filtrierte und entfernte mit $Ba(OH)_2$ die H_2SO_4 quantitativ.

Nun engte ich das Filtrat auf 15 cm^3 ein und entfernte den noch vorhandenen Traubenzucker durch Gährung im Lohnsteinschen Apparat unter Anwendung reiner Hefe in schwach weinsaurer Lösung. Die restierende Sorbitlösung verdunstete ich in vacuo, doch hinterblieb auch bei diesem Versuch eine zur quantitativen Bestimmung ungenügende Menge Sorbits.

XIII. Reduktion von Galaktose.

0,5 g Galaktose und 0,1 g Palladium = 0,226 g kolloidales Palladium (44,25 %) löste ich unter Zusatz einiger Tropfen $^1/_{10}$ NaOH in 30 cm^3 Wasser und behandelte die Lösung in der Winkler-Hempel-Bürette mit Wasserstoff. Das Anfangsvolum betrug:

65,0 cm^3 (bei 15° und 737 mm)
62,2 „ nach 9 Minuten
61,2 „ „ 20 „
59,6 „ „ 34 „
56,0 „ „ 1 Stunde 15'

52,4 cm³ nach 3 Stunden
53,0 „ „ 30 „ (16° und 736 mm).

Um zu ersehen, ob die schwache Alkalinität die Katalyse beeinflusse, setzte ich der Lösung 1 Tropfen verdünnte CH_3COOH zu und behandelte sie nun wieder mit Wasserstoff. Nachdem nun 11,86 cm³ (korr.) adsorbiert waren, trat wieder Stagnation ein, so daß ich neuerdings mit Essigsäure und Wasserstoff behandelte. Nach einer weiteren Adsorption von 8,0 cm³ (korr.) blieb das Volum konstant, eine nochmalige Zugabe von CH_3COOH schien unzulässig, da die Lösung bereits neutral reagierte, ein weiterer Zusatz also ein Ausfallen des Palladiums zur Folge gehabt hätte.

Insgesamt waren adsorbiert 29,01 cm³ Wasserstoff.

Ich brachte nun die ganze Kolloid-Galaktoselösung ohne Verlust in den kombinierten Apparat, d. h. in die früher beschriebene Glaswanne, die mit einer Hempel-Bürette verbunden war und behandelte neuerdings mit Wasserstoff. Um einen Einfluß der Temperatur zu untersuchen, erwärmte ich die Glaswanne im Wasserbade eine halbe Stunde lang auf 60—70°. Eine Volumkontraktion trat jedoch trotz der erhöhten Temperatur nicht ein, nachdem die Lösung die ursprüngliche Temperatur angenommen hatte, war auch das Gasvolum das gleiche, wie zu Beginn dieser Operation.

Ich fällte nun das Palladium mittels H_2SO_4 aus der Lösung aus, entfernte aus dem Filtrat mit $Ba(OH)_2$ die H_2SO_4, ohne einen Überschuß von $Ba(OH)_2$ anzuwenden und füllte das Filtrat auf 50 cm³ auf.

Gleichzeitig stellte ich eine Lösung von 0,5 Galaktose in 50 cm³ destillierten Wassers her und polarisierte beide Lösungen.

Um festzustellen, ob etwa die Eiweißkomponente auf die Drehung des Dulzits einen Einfluß ausübe, stellte ich eine den angewandten Mengen entsprechende Vergleichslösung her, indem ich 0,126 g protalbinsaures Natron in 50 cm^3 destillierten Wassers löste, mit H_2SO_4 fällte und aus dem Filtrat mit $Ba(OH)_2$ die H_2SO_4 entfernte. Da diese Lösung- im 200 mm-Rohr polarisiert, nur eine Linksdrehung von 0,08° besaß, konnte die Eiweißkomponente außer Rechnung gesetzt werden.

Für die Versuchslösung (0,5 Galaktose in 50 cm^3 H_2O) betrug $\alpha = 1{,}61°$ (Mittel aus drei Ablesungen), für die reduzierte Galaktoselösung war $\alpha = 1{,}30°$ (Mittel aus drei Ablesungen), $l = 200$ mm. Demnach waren 10 % der Galaktose durch Reduktion zu Dulzit verbraucht. Die Isolierung bezw. Identifizierung des Reaktionsproduktes wurde in Anbetracht der geringen Menge nicht ausgeführt.

IV. Teil.

Adsorptionsversuche durch kolloidales Platin.

Wie in der Einleitung erwähnt, haben bereits Faraday, Davy und Döbereiner mit metallischem Platin und später mit Platinschwamm katalytische oder Kontaktwirkungen aufgefunden und heute hat sich die Technik und Industrie derselben bemächtigt, um auf rationelle Weise durch Kontaktverfahren mittels Platins zu arbeiten.

Eingangs des I. Teils vorliegender Arbeit habe ich über die Versuche v. Thans und O. Löws (l. c.) berichtet und im II. Teil die selbst angestellten kata-

lytischen Reduktionsversuche mittels kolloidalen Platins beschrieben. Zum Schlusse desselben konnte ich aus der gefundenen Wirksamkeit des kolloidalen Platins folgern, daß dasselbe unter den dort gewählten Versuchsbedingungen an Intensität zwischen Palladium und Iridium steht.

Ich schritt nun in der Untersuchung der katalytischen Kraft kolloidalen Platins weiter, indem ich analog den Versuchen bei Palladium Versuche in gleicher Weise mit kolloidalen Platinpräparaten anstellte über deren Verhalten Gasgemengen gegenüber, über die Adsorptionsfähigkeit derselben für Gase und ihrer katalytisch reduzierend wirkenden Eigenschaften.

Die zu diesen Versuchen benützten Apparate waren die gleichen, wie ich sie bei den Palladiumversuchen verwendete.

I. Verhalten von NO und H_2 bei Gegenwart von kolloidalem Platin.

Kolloidales Platin, das nach Paals Methode mit protalbinsaurem Natron durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat hergestellt wurde, verhält sich NO und H_2 gegenüber fast genau wie kolloidales Palladium. Die katalytische Kraft ist fast dieselbe, das Verhalten ist aber ebenso ungesetzmäßig und oft unerklärlich wie das des kolloidalen Palladiums. Ich stellte auch hier erst Versuche auf trockenem Wege an, indem ich in dem früher beschriebenen Apparate über in einer U-Röhre befindliches Platin das Gemenge von NO und H_2 (2 : 5) leitete, die U-Röhre konnte im Paraffinbade beliebig hoch erhitzt werden.

Zu diesen Versuchen verwendete ich neu dargestellte Platinpräparate mit 34,7 %, 47,6 %, 19,51 %

und 55,4% Platingehalt, die mit protalbinsaurem Natron als Schutzkomponente hergestellt waren. Vor den einzelnen Versuchen reduzierte ich die abgewogene Menge Kolloid, um etwa gebildetes Oxyd zu beseitigen, im Wasserstoffstrom.

Nachdem ein qualitativ angestellter Versuch ergeben hatte, daß durch Überleiten eines Gasgemenges von $NO + H_2$ (2 : 5) über trockenes kolloidales Platin innerhalb $1^1/_2$ Stunden zwischen 85° und 90° reichlich Ammoniak gebildet wurde, suchte ich in nachfolgenden drei Versuchen auch die Menge des gebildeten NH_3 zu ermitteln.

Ein qualitativer analog angestellter Versuch zeigte, daß auch frisch dargestellter Platinmohr imstande ist, beim Erwärmen auf 125° innerhalb einer Stunde NO und H_2 teilweise zu Ammoniak zu katalysieren.

Ich führte nun drei Versuche aus, jedesmal 0,0964 g kolloidales Platin = 0,035 g Platin in Anwendung nehmend. In der Vorlage, zwei gekuppelten Peligotröhren, befand sich verdünnte H_2SO_4. Bei Versuch I und II verteilte ich das Kolloid durch Schütteln in der U-Röhre über feiner Glaswolle, bei Versuch III besprühte ich das durch Schütteln in der Glaswolle fein verteilte Kolloid mit Wasser. Die Lösung überzog nun kapillar die ganze Masse der Glaswolle und bildete somit eine größere Oberfläche. Nach dem Trocknen der so präparierten U-Röhre nahm ich den Versuch vor wie bei I und II. Versuch I führte ich in 2 Stunden, Versuch II in 1 Stunde und Versuch III in $1^1/_2$ Stunden aus. Das entstandene Ammoniak bestimmte ich, wie früher angegeben, durch Destillation aus alkalischer Lösung und nachfolgende Titration mit $^1/_{10}$ HCl bezw. $^1/_{10}$ NaOH.

Die drei Versuche ergaben:

Versuch I. 2 Stunden Dauer = 5,75 cm³ NH_3.
„ II. 1 „ „ = 3,76 „ NH_3.
„ III. $1^1/_2$ „ „ = 4,09 „ NH_3.

Wie aus den gefundenen Werten ersichtlich ist, entspricht die gefundene Menge genau der beim analogen Palladiumversuch gefundenen.

Während sich die Versuchszeiten verhalten wie 1 : 1,5 : 2, verhalten sich die gefundenen Mengen Ammoniak wie 1 : 1,08 : 1,53, d. h. die gebildete Menge NH_3 ist also nicht proportional der Versuchsdauer. Die katalytische Kraft geht auch hier offenbar einem Ende entgegen, genau dieselbe Erscheinung, wie sie sich gezeigt hat bei den entsprechenden Versuchen mit kolloidalem Palladium auf nassem Wege.

Auch bei Anwendung des kolloidalen Platins in Substanz schien also die außerordentlich kurze Berührung beim Darüberleiten des Gases nicht zu genügen, eine quantitative Umsetzung des angewendeten NO herbeizuführen und, wie bei kolloidalem Palladium, war das auch zu erwarten, wenn das Kolloid in Lösung angewendet würde.

Ich stellte deshalb nur einen diesbezüglichen Gegenversuch mit frisch bereitetem Platinmohr an, indem ich in einem Kölbchen, auf welches ein Kühler aufgesetzt war, 0,05 g Platinmohr in 10 ccm³ Wasser suspendierte. Der Kühler war mit einer Vorlage verbunden, in der stark verdünntes Neßlers Reagens sich befand. Ich leitete nun $1^1/_2$ Stunden bei 80° auf dem Wasserbade das Gasgemenge NO und H_2 (2 : 5) durch die Platinmohr-Suspension. Ich konnte jedoch in der Vorlage gar keine Spur von gebildetem NH_3, im Filtrat vom Mohr selbst aber nur ganz minimale

Menge NH_3 nachweisen. Auch dieser Befund deckt sich mit den bei dem analogen Palladiummohrversuch gemachten Beobachtungen einerseits, anderseits mit dem Bericht von Paal und Amberger (l. c.), daß Palladiummohr in wässriger Suspension beim Durchleiten von Wasserstoff keine katalytisch reduzierende Eigenschaften besitze.

Ich schlug nun auch hier wieder den Weg ein, der es gestattete, die Kolloidlösung längere Zeit mit dem Gasgemenge in Berührung zu lassen, ich stellte die Versuche genau so wie bei den Palladiumkatalysen beschrieben in Jenenser Kolben an, die mit zwei kapillaren Öffnungen versehen waren und zugeschmolzen werden konnten.

Die Versuche sind teils mit kolloidalem Platin, teils mit Platinmohr, teils im diffusen Lichte, teils im Dunkeln ausgeführt. Nachstehend folgt eine Zu sammenstellung der Versuche:

Versuch	Präparat	Gewicht d. Substanz	Darin enthalt. Pt-hydrosol	Versuchsd. in Tagen	Gefund. Menge NH_3	Analyse des restierenden Gasgemenges			Volumkontraktion	Bemerkungen
						H_2	N_2	N_2O_2		
	% Pt	g	g		cm^3	%	%	%	cm^3	
I.	34,7	0,144	0,05	7	32,5	71,44	28,56	—	230	Im Dunkeln
II.	34,7	0,144	0,05	12	32,7	80,00	20,00	—	240	Am Licht
III.	47,6	0,21	0,05	3	12,17	88,3	11,7	—	—	„ „
IV.	47,6	0,21	0,05	1 1/6	3,54	60,4	35,8	3,7	22,2	„ „
V.	Platinmohr	Platinmohr	0 05	3	15,72	—	—	—	148	„ „
VI.	„	„	0,05	4	35,35	—	—	—	225	Im Dunkeln
VII.	„	„	0,05	12	16,80	72,01	27,99	—	175	Trocken
VIII.	„	„	0,05	6	33,70	72,50	21,30	6,1	240	Zusatz von H_2SO_4
IX.	„	„	0,05	6	—	70,00	30,00	—	210	

Die zu diesen Versuchen benutzten Kolben faßten 580 cm^3 Wasser. Die angegebenen Volumina von Gasen sind unkorrigiert.

Zur Tabelle möchte ich weiterhin noch bemerken, daß die jeweilige angewandte Menge kolloidalen Platins oder Platinmohrs stets in 10 cm^3 Wassers gelöst bezw. suspendiert war.

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, ist bei diesen Versuchen, ebenso wie aus der analogen Tabelle der Palladiumversuche, ein gesetzmäßiges Verhalten in der Wirksamkeit des kolloidalen Platins nicht festzustellen.

Versuch I und II sind vollständig unter gleichen Bedingungen unternommen, zeigen auch annähernd dieselben Resultate (NH_3), obwohl Versuch I nur 7 Tage im Dunkel, Versuch II aber 12 Tage im Tageslicht verlief. Die Belichtung scheint hier ohne Einfluß zu sein oder die Reaktion geht nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand. Anders verhalten sich bezüglich der Lichtwirkung Versuch V und VI, bei denen Platinmohr (gleiche Gewichtsmengen) angewendet wurde. Hier zeigt sich sowohl in Bezug auf die eingetretene Volumverringerung, als auch auf die entstandene Menge NH_3 ein bedeutender Unterschied und zwar ist bei Versuch VI im Dunkeln in 4 Tagen fast die doppelte katalytische Wirksamkeit zu Tage getreten, als bei Versuch V in drei Tagen am Lichte.

Versuch III ist mit einem Gasgemenge von $NO + H_2 = 1 : 5$ angestellt, während bei den andern Versuchen das Verhältnis 2 : 5 betrug. Gleichzeitig untersuchte ich in diesem Falle, ob etwa N_2O sich gebildet hätte, öffnete deshalb den Kolben unter Quecksilber und führte auch die Gasanalyse über Quecksilber aus. Die Bildung von N_2O konnte ich nicht nachweisen.

Versuch IV ist in der Winkler-Hempel-Bürette mit 21,0 cm^3 NO-Gas und 56,6 cm^3 H_2-Gas ausgeführt,

also nur mit dem zehnten Teil des bei den übrigen Versuchen angewandten Gasgemenges. Sonach stehen auch hier Volumkontraktion und gebildetes NH_3 ungefähr im gleichen Verhältnis. Auffallend war, daß von den absorbierten 22,2 cm^3 (unkorr.) Gas 19,6 cm^3 bereits nach 7 Stunden verbraucht waren, der Rest von 3,7 % NO-Gas wird offenbar erst allmählich zu NH_3 reduziert.

Versuch VII zeigt, daß Platinmohr auch im trockenen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur befähigt ist, katalytisch zu wirken, wenn auch die gebildete Menge Ammoniak nur die Hälfte des sonst entstandenen beträgt.

Bei Versuch VIII ging ich von der Erwägung aus, durch Zusatz von H_2SO_4 das entstehende NH_3 sogleich zu binden und eine Reaktion nach der Gleichung $3\ NO + 2\ NH_3 = 3\ H_2O + 5\ N$ dadurch auszuschalten. Die erhaltenen Werte zeigen jedoch, daß der Verlauf der Reaktion derselbe ist, wie bei Versuch VI. Auch Versuch I und II, die mit kolloidalem Platin ausgeführt sind, zeigen die gleichen Resultate.

Der eigentliche Reaktionsverlauf erklärt sich aus den im II. Teil aufgestellten drei Gleichungen. Welche Faktoren jedoch die Verschiedenheit des Verlaufs hinsichtlich der erhaltenen Endwerte bedingen, konnte ich nicht aufklären.

Die Gasanalysen wurden nach der Hempelschen Methode und zwar, wenn nichts anders angegeben, über Wasser ausgeführt. Als Absorptionsflüssigkeiten diente für die Bestimmung von NO rauchende Schwefelsäure, zu deren Entfernung das Gas hernach durch die KOH-Pipette geschickt wurde. Wasserstoff bestimmte ich in der Explosionspipette über Quecksilber,

nach dem das zu untersuchende Gas mit der sechsfachen Menge Luft gemischt war. Unabsorbiertes Gas, das auch in der Phosphor- und Kupferchlorürpipette unabsorbiert blieb, wurde als N_2 bestimmt.

II. Verhalten von NO und NH_3 bei Gegenwart von kolloidalem Platin.

Aus den bereits bei den analogen Palladiumversuchen angeführten Gründen stellte ich mit kolloidalem Platin Untersuchungen an, bis zu welchem Grade die dritte der angeführten Gleichungen ($3\,NO + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + 5\,N$) die Katalyse von $NO + H$ beeinflusse.

Um die Versuche eventuell in saurer Lösung ausführen zu können, benutzte ich frisch hergestelltes Platinschwarz. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß die geringsten Spuren Feuchtigkeit genügten, HNO_2, N_2 und H_2O zu bilden, schlug ich folgenden Weg ein, eine einwandsfreie Katalyse zu ermöglichen.

Aus einer konzentrierten Ammoniaklösung trieb ich durch Erhitzen das NH_3 aus, leitete es erst durch Waschflaschen, trocknete es dann über Ätzkalk und schließlich über Ätzkali, das in erbsengroßen Stücken in einer 20 cm^3 langen Röhre sich befand.

Stickoxyd entwickelte ich im Kippschen Apparat aus Cu-Spänen und verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,200), wusch es und trocknete es über Phosphorpentoxyd, das in einer 20 cm^3 langen Glasröhre ausgebreitet war. Den Gasstrom regulierte ich so, daß die Gase im Verhältnis 3 : 2 ($NO : NH_3$) im Gabelrohr, das die beiden Apparate verband, zusammenströmten.

Den Versuch führte ich nun in der Weise aus, daß ich das Gasgemenge über das in einer gewogenen U-Röhre befindliche Platinschwarz leitete, an die U-Röhre

war eine zweite gewogene mit Ätzkalistückchen gefüllte U-Röhre angeschlossen. Um Luft- und Feuchtigkeitszutritt von außen her abzuschließen, legte ich noch ein mit KOH beschicktes Rohr endlich vor, die entweichenden Gase leitete ich direkt in den Abzug. Ich stellte, um ganz sicher zu gehen, zuerst einen blinden Versuch an, indem ich ohne Anwendung eines Katalysators $NO + NH_3$ aus den Entwicklungsapparaten durch die beiden gewogenen U-Röhren gehen ließ, nachdem zuerst alle Luft durch $1^1/_2$ stündiges Durchleiten trockenen NH_3-Gases entfernt war. Durch ein Y-Rohr war der NO-Entwicklungsapparat mitverbunden, so daß ohne Luftzutritt NO eingeschaltet werden konnte. Nach einstündiger Versuchsdauer unterbrach ich den Versuch, vertrieb das NO durch NH_3, das NH_3 schließlich durch im Schlittenapparat vorgetrocknete Luft und brachte die U-Röhren zur Wägung. Die beiden U-Röhren zeigten jedoch absolut keine Gewichtszunahme, es hatte sich somit kein H_2O gebildet, d. h. NO und NH_3 reagieren ohne Katalysator im trockenen Zustande nicht miteinander.

Ich stellte nun folgende Versuche mit Platinmohr an:

I. Versuch: Platinmohr 0,1 g, Versuchsdauer $1^1/_2$ Stunden, Temperatur 15°.

U-Rohr + Mohr vor dem Versuch = 43,0700
„ + „ nach „ „ = 43,0972
H_2O = 0,0272

KOH-Rohr vorher = 58,0544
„ nachher = 58,1200
H_2O = 0,0656,

so daß insgesamt 0,0928 g H_2O entstanden waren.

Nach $3\,NO + 4\,NH_3 = 5\,N + 3\,H_2O$ entspricht das

entstandene Wasser einem Verbrauch von 115 cm^3 NO und 76,0 cm^3 NH_3-Gas.

II. Versuch: Platinmohr 0,1 g, Versuchsdauer 1 Stunde, Temperatur 15°.

U-Rohr + Mohr	vorher	= 42,8646
„ + „	nachher	= 42,8460
	H_2O	= 0,0186
KOH-Rohr	vorher	= 58,1330
„	nachher	= 58,1700
	H_2O	= 0,0370.

Es hatten sich mithin bei diesem Versuche 0,0556 g H_2O gebildet, die 69,0 cm^3 NO und 46,01 cm^3 NH_3-Gas zur Entstehung verbrauchten. Bei diesem Versuche trat, als ich das NO-Gas in den Apparat eintreten ließ, keine Nebelbildung auf, während bei Versuch I in diesem Augenblicke eine kleine Nebelwolke sich zeigte, die aber sofort verschwand. Erst als durch eine zufällige Störung im NH_3-Entwicklungsapparat eine einzige Luftblase eintrat, entstand sofort im Apparat in der U-Röhre nach der Vereinigung der beiden Gase ein weißes Wölkchen. Es scheint also die geringste Menge Luftsauerstoff zu genügen, um aus NO und NH_3 Nitrit oder Nitrat und Wasser zu bilden. Ich stellte deshalb nach entsprechender Abänderung am NH_3-Entwicklungsapparat nochmals einen analogen Versuch an, bei dem jeder Zutritt von Luft und Feuchtigkeit ausgeschlossen war.

Versuch III: Platinmohr 0,1 g, Versuchsdauer 1 Stunde, Temperatur 15°.

U-Rohr + Mohr	vorher	= 42,7750
„ + „	nachher	= 42,7810
	H_2O	= 0,0060

KOH-Rohr vorher = 58,2015
„ nachher = 58,2218
H_2O = 0,0203.

Es enstanden also nur 0,0263 g H_2O, die einem Verbrauch von nur 32,61 cm³ NO und 21,74 cm³ NH_3-Gas entsprechen.

Wie der Versuch zeigt, sind die Resultate nun bedeutend geringer als bei Versuch I und II, bei welchen offenbar noch Luftsauerstoff Zutritt finden konnte.

Ich untersuchte nun den Einfluß der Temperatur bei dieser Katalyse und variierte die Temperatur bei gleicher Mohrmenge und gleicher Versuchsdauer auf 15, 50 und 100°.

Versuch IV. Zu diesem Behufe führte ich den Versuch nun bei 50° aus, indem ich die den Mohr haltende U-Röhre im Paraffinbade erhitzte.

Platinmohr 0,1 g, Versuchsdauer 1 Stunde, Temperatur 50°.

U-Rohr + Mohr vorher = 42,7750
„ + „ nachher = 42,7750
H_2O = —
KOH-Rohr vorher = 58,1710
„ nachher = 58,2015
H_2O = 0,0305.

Es waren demnach nur 0,0305 g H_2O gebildet worden, die einem Verbrauch von 38,0 cm³ NO und 25,32 cm³ NH_3-Gas entsprechen.

Versuch V: Platinmohr 0,1 g, Versuchsdauer 1 Stunde, Temperatur 100°.

U-Rohr + Mohr vorher = 42,7750
„ + „ nachher = 42,7750
H_2O = —

KOH-Rohr vorher = 58,2228
„ nachher = 58,2450
H_2O = 0,0222 g.

Diese auffallend geringe Menge erhaltenen Wassers, die nur einem Verbrauch von 27,5 cm^3 NH_3-Gas entspräche, was bei erhöhter Temperatur unwahrscheinlich war, veranlaßte mich zu der Annahme, daß der Mohr durch das NO-Gas vergiftet oder gelähmt sei und ich wiederholte deshalb den Versuch unter gleichen Bedingungen, jedoch mit frischem Platinmohr.

Versuch VI. Temperatur 100°.

U-Rohr + Mohr vorher = 42,7750
„ + „ nachher = 42,7750
H_2O = —

KOH-Rohr vorher = 58,2486
„ nachher = 58,3000
H_2O = 0,0514 g.

Die so erhaltenen 0,0514 g H_2O sind gebildet aus 61,81 cm^3 NO und 41,20 cm^3 NH_3-Gas.

Vergleicht man nun die bei 15°, 50° und 100° durch gleiche Menge Platinmohr katalysierten Mengen NO-Gas, so sieht man, daß bei 15° verhältnismäßig am meisten katalysiert wurde.

Während die Temperatur sich verhält wie 1 : 3,33 : 6,22, steigt die katalytisch verbrauchte Menge NO-Gas i. e. die katalytische Kraft des Mohrs nur wie 1 : 1,17 : 1,90.

Ich wählte deshalb nur Temperaturen bis zu 100°, um eventuell mit den kolloidalen Präparaten analoge Versuche anstellen zu können, die Ergebnisse zeigten jedoch, daß auch bei diesen Katalysen ein Überleiten der Gase über den Katalysator nicht zu quantitativen Ausbeuten führt. Es sind im Optimum kaum

10 % der angewandten Gasmenge durch trockenen Platinmohr katalysiert worden, da beim einstündigen Versuch rund 800—900 cm^3 des Gasgemenges verbraucht wurden.

III. Verhalten von CO + O bei Gegenwart von kolloidalem Platin.

Über das Verhalten von CO und H_2 unter dem Einfluß von Platinschwarz berichten E. Harbeck und G. Lunge[1]), daß eine Einwirkung der beiden Gase aufeinander nicht erfolge. Bei dieser Mitteilung berichten sie gleichzeitig, daß Kohlenmonoxyd eine Einwirkung von C_2H_4 auf H_2 unter dem Einfluß von Platinschwarz direkt verhindere, also nach der heutigen Auffassung als katalytisches Gift sich erweise.

Mond, Ramsay und Shields[2]) berichten dagegen, daß es leicht sei durch Einwirkung von CO den im Platinschwarz adsorbierten Sauerstoff in CO_2 zu verwandeln. Die Versuche zeigten, daß der größte Teil des vorhandenen Sauerstoffs auf diese Weise leicht zu entfernen sei, aber anstatt zum sauerstofffreien Platinschwarz zu gelangen, fanden die Verfasser, daß nun an die Stelle des als CO_2 entfernten Sauerstoffs Kohlenmonoxyd getreten war. Ich stellte nun einerseits mit Platinmohr, anderseits mit den nach Paal (l. c.) hergestellten kolloidalen Platinpräparaten Versuche an, bei gewöhnlicher Temperatur die Vereinigung von CO + O durch Katalyse zu erreichen.

Das zu diesen Versuchen verwendete CO-Gas stellte ich aus Oxalsäure und Schwefelsäure her, den O_2 aus Kaliumchlorat und bewahrte die Gase in Gasometern

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 16. 50.

[2]) Zeitschr. f, phys. Chemie 25. 668.

auf. Ich überzeugte mich vor der Verwendung der Gase durch Analyse, daß dieselben möglichst hochprozentig waren und frei von andern Gasen.

Ehe ich mit kolloidalem Platin einen Versuch anstellte, stellte ich mit frisch bereitetem Platinmohr zwei Gegenversuche an.

Versuch I. 0,1 g Platinmohr brachte ich in einen mit Glashähnen verschließbaren Kolben, suspendiert in 10 cm^3 H_2O, mit einem Gasgemenge, bestehend aus 2 Vol. CO und 1 Vol. O_2 zusammen. Nach vierwöchentlicher Einwirkungsdauer zeigte sich beim Öffnen eines der beiden Glashähne unter Wasser weder eine eingetretene Volumkontraktion, noch konnte ich im Gasgemenge CO_2 nachweisen.

Versuch II. Ich wiederholte nun denselben Versuch mit Platinmohr, jedoch mit dem Unterschied, daß ich den Mohr völlig trocken zur Anwendung brachte. Auch bei diesem Versuche konnte ich nach 14tägiger Versuchsdauer eine Volumkontraktion nicht wahrnehmen, ebenso wie ich auch durch Gasanalyse etwa entstandenes CO_2 nicht nachweisen konnte.

Platinmohr ist also bei gewöhnlicher Temperatur weder in Suspension, noch auch im trockenen Zustand befähigt, auf CO und O katalytische Kraft geltend zu machen.

Versuch III. Ich stellte nun einen Versuch mit kolloidalem Platin an (20,01 %), um dessen Wirksamkeit diesen beiden Versuchen gegenüber festzustellen.

In einer Winkler-Hempel-Bürette, die mit gut gereinigtem Quecksilber gefüllt war, mischte ich 60,2 cm^3 CO und 31,2 cm^3 O_2. 19,4 cm^3 des Gasgemenges zapfte ich ab, analysierte dieselben und fand obiges Mischungsverhältnis genau wieder.

Zu dem restierenden Gasgemenge von 72 cm³ fügte ich nun durch Senken der Niveauröhre eine Lösung von 0,25 g kolloidalem Platin (20,01 %) = 0,05 g Platin in 9 cm³ Wasser.

Schon gleich nach Zugabe der Kolloidlösung konstatierte ich eine Volumverringerung des Gases auf 70,8 cm³. Nach $1^1/_2$ Stunden betrug das Volumen: = 68,6 cm³.

Nach	3	Stunden	= 67,0	cm³
„	15	„	= 62,4	„
„	19	„	= 60,4	„
„	40	„	= 57,0	„
„	50	„	= 54,0	„
„	65	„	= 51,8	„
„	74	„	= 50,6	„

Da nach weiteren 12 Stunden keine Volumänderung mehr eintrat, unterbrach ich den Versuch.

Die Analyse des restierenden Gases ergab in 49,8 cm³

= 20,8	cm³	CO_2	(Absorption durch	Kalilauge)
4,4	„	O_2	(„ „	Phosphor)
23,4	„	CO	(„ „	Kupferchlorür)
1,2	„	Restgas.		

Da die gebildeten 20,8 cm³ CO_2 nur 10,4 cm³ O_2 zur Bildung benötigten, 4,4 cm³ O wieder erhalten wurden, sind von den ursprünglich vorhandenen 24 cm³ Sauerstoff 9,2 cm³ in irgend einer andern Weise offenbar verbraucht worden.

Es ist wohl anzunehmen, daß der Sauerstoff primär auf dem in Lösung befindlichen fein verteilten Kolloid verdichtet wird, natürlich nur bis zu einem bestimmten Volumverhältnis (Platin : Hydrosol). sekundär aber zur CO_2-Bildung übertragen wird. Die geringe Menge der

erhaltenen Kohlensäure einerseits, die auffallend langsam verlaufende Katalyse anderseits lassen mir die Vermutung nicht unberechtigt erscheinen, daß Kohlenoxydgas auf die katalytische Energie des kolloidalen Platins lähmend oder hemmend wirkt, daß es ein schwaches Katalysatorgift ist. Zu Versuch III ist noch zu bemerken, daß die angegebenen Gasvolumina unkorrigiert sind. Anderseits wären die erhaltenen Werte für CO, in dem Falle 23,4 cm^3 auch nicht absolut, da nach Mond, Ramsay und Shields (l. c.) an Stelle des dem Platin ursprünglich adsorbierten Sauerstoffs nun CO getreten sein müßte. Ich nehme dabei natürlich an, daß die Lösung des kolloidalen Platins sich Kohlenmonoxyd gegenüber wie das Platinschwarz verhält.

IV. Adsorptionsversuche von Gasen durch kolloidales Platin.

1. Adsorption von Wasserstoff.
2. Adsorption von Sauerstoff.
3. Adsorption von Kohlenoxyd.

Döbereiner und Davy haben (l. c.) bereits die Tatsache gefunden, daß Platinschwamm befähigt ist, Wasserstoff zu adsorbieren bezw. zu verdichten. Nach den Untersuchungen verschiedener Forscher, Berthelot, Harbeck und Lunge, Mond, Ramsay und Shields (l. c.) ist es noch nicht festgestellt, ob eine Legierung zwischen Platin und Wasserstoff vorliege, oder eine chemische Bindung zwischen beiden Elementen bestehe, für die Formeln wie Pt_2H, Pt_3H_2 oder $Pt_{30}H_2$ (Berliner) aufgestellt wurden. Über die Menge des verdichteten Wasserstoffs im Verhältnis zu 1 Vol. Platin berichten Mond, Ramsay und Shields (l. c.), daß es wie 18,5 : 1 gefunden wurde. Ebenda berichten

sie über eine Adsorption von 90 Vol. Sauerstoff auf 1 Volum Platin, während an Kohlenmonoxyd nur 60 Vol. aufgenommen werden (nach Harbeck und Lunge [l. c.]).

Auf dem nachfolgend beschriebenen Wege erhielt ich nun folgende Adsorptionen:

Versuch I mit Wasserstoff. In eine Winkler-Hempel-Bürette, die mit gereinigtem Quecksilber versehen war, brachte ich 32,2 cm³ H_2 (13° und 741 mm) und eine Lösung von 0,1 g Platin = 0,18 kolloidales Platin (55,4%) in 13,4 cm³ Wasser. Das Volum betrug nach 8 Minuten = 32,0 cm³

„ 20 „ = 31,0 „
„ 50 „ = 29,4 „
„ 80 „ = 28,4 „
„ 2 Stunden = 27,6 „
„ 3 „ = 27,6 „ (14° und 739 mm).

Die Vol. reduziert, waren also 4,4 cm³ H_2 adsorbiert worden. Bei 0,1 g Platin träfe mithin auf 1 Vol. Platin = 964 Vol. H_2.

Mit den Wasserstoffadsorptionen des kolloidalen Palladiums verglichen, ist die adsorbierte Menge H_2 sehr gering, noch mehr, zum Nachteil des kolloidalen Platins fällt der Vergleich hinsichtlich der Zeitdauer der Adsorption aus. Es ist das übrigens eine Erscheinung, die sich bis jetzt bei allen Berührungswirkungen des kolloidalen Platins gezeigt hat.

Versuch II mit Sauerstoff. In einer Winkler-Hempel-Bürette, die mit gereinigtem Quecksilber gefüllt war, zapfte ich 38,2 cm³ Sauerstoff (14° und 738 mm) ab und brachte dazu eine Lösung von 0,066 g kolloidalem Platin = 0,0165 g Platin (20,01 %) in 8,4 cm³ Wasser.

Innerhalb dreier Stunden nahm das Gasvolum ab bis auf 34,2 cm^3 (14° und 738 mm) und blieb von da an konstant. Korrig. sind demnach nur 3,7 cm^3 Sauerstoff adsorbiert worden.

Versuch III mit Kohlenoxydgas. Bei gleicher Versuchsanordnung in der Winkler-Hempel-Bürette kam 0,05 g Platin = 0,0902 g kolloidales Platin (55,41%), gelöst in 12,4 cm^3 Wasser, zur Anwendung.

CO-Gas = 31,2 cm^3 (12° und 745,5 mm).

Das Volum betrug:

Nach	5	Minuten = 30,8	cm^3
„	10	„ = 30,4	„
„	15	„ = 30,2	„
„	27	„ = 30,0	„
„	55	„ = 29,7	„
„	95	„ = 29,0	„
„	125	„ = 28,6	„
„	12	Stunden = 28,2	„
„	24	„ = 28,2	„

Korr. Vol. sind 3,3 cm^3 CO adsorbiert worden.

Nun ist offenbar CO-Gas verbraucht worden, um mit dem Platinsauerstoff zu CO_2 katalysiert zu werden. Ich analysierte deshalb die restierenden 28,2 cm^3 Gas und fand korr. 0,902 cm^3 CO_2. Zur Bildung dieser Menge CO_2 waren 0,902 cm^3 CO notwendig gewesen, so daß nur mehr 2,4 cm^3 CO durch Adsorption verschwunden sind.

Versuche, die adsorbierten Mengen Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd durch Erhitzen der mit dem Gas beladenen Kolloidlösung im CO_2-Strom in einem vorgelegten Azotometer[1]) wieder zu gewinnen, hatten

[1]) Ich benutzte dazu den bei den analogen Palladiumversuchen beschriebenen Apparat.

nur teilweise ein positives Resultat. Die Natur des Kolloids hinderte, über Temperaturen von 130°—140° hinauszugehen, bei dieser Temperatur wird aber das adsorbierte Gas nur zum Teil abgegeben. Nach Harbeck und Lunge (l. c.) entweicht Sauerstoff erst bei 300°, die Hauptmenge erst bei 400°, adsorbiertes CO erst bei 250° momentan aus Platinschwarz.

Wasserstoff soll bei 100—120° fast vollständig vertrieben werden können, doch gelang es mir, beim kolloidalen Platin ebensowenig wie beim kolloidalen Palladium, den adsorbierten Wasserstoff wieder zu gewinnen.

Nach den vorstehenden Versuchen würde unter Zugrundelegung der gefundenen Zahlen adsorbiert, berechnet auf 1 Vol. Platin:

Wasserstoff	= 964 Vol.
Sauerstoff	= 4850 Vol.
Kohlenmonoxyd	= 1030 Vol.

V. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Platin.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß kolloidales Palladium imstande ist, katalytisch gewisse Gruppen zu hydrieren und ich solche Versuche bereits im III. Teil dieser Arbeit beschrieben habe, untersuchte ich nun auch kolloidales Platin nach dieser Richtung hin.

Dem bisherigen Verhalten der kolloidalen Platinpräparate entsprechend war zu erwarten, daß wohl eine katalytische Wirkung nachzuweisen sein wird, doch in bedeutend geringerem Maße wie bei Palladium, d. h. in viel längerer Zeit. Die nachfolgenden Versuche bestätigten diese Annahme zu Recht.

Versuch I. In einer mit gereinigtem Quecksilber gefüllten Winkler-Hempel-Bürette zapfte ich

46,0 cm³ Wasserstoff (11,5° und 735 mm) ab und brachte dazu eine mit Na_2CO_3 neutralisierte Lösung von 0,1 g Zimtsäure und 0,05 g Platin = 0,0902 g kolloidales Platin (55,41%) in 10 cm³ Wasser.

Das Gasvolum betrug:

Nach	5	Minuten	= 45,6 cm³
„	10	„	= 45,2 „
„	20	„	= 44,2 „
„	15	Std.	= 34,6 „
„	17	„	= 32,0 „
„	19	„	= 29,6 „
„	21	„	= 28,0 „
„	22	„	= 27,0 „
„	23	„	= 26,0 „
„	24	„	= 25,0 „
„	37	„	= 23,0 „
„	40	„	= 22,6 „

(12,5° und 741 mm).

Korr. Vol. sind demnach Anf.-Vol. = 42,18 cm³
End-Vol. = 20,75 „
= 21,43 cm³

Wasserstoff katalysiert worden. 0,1 g Zimtsäure verbrauchen zur Hydrierung 15 cm³ Wasserstoff, so daß beim vorliegenden Versuch 6,43 cm³ Wasserstoff zur Katalyse des Platinsauerstoffs, event. zur Adsorption dann verbraucht wären.

Zur Isolierung der entstandenen Hydrozimtsäure säuerte ich die Kolloidlösung mit etwas verd. H_2SO_4 an und schüttelte wiederholt mit Äther aus. Die vereinigten und getrockneten Ätherextrakte hinterließen beim Verdunsten des Äthers wohlkristallisierte Hydrozimtsäure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den S.P. = 47,5° aufwies. Die Ausbeute betrug 0,1 g.

Versuch II. Das aus dem vorhergehenden Versuch durch Fällen mit H_2SO_4 erhaltene Platingel wusch ich bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Reaktion mit Wasser aus und brachte es dann mit 10 cm³ Wasser und ganz wenig stark verdünnter NaOH wieder in Lösung.

Mit der so erhaltenen Lösung von 0,05 Platin versuchte ich nun 0,3 g Zimtsäure zu reduzieren. Ich behandelte die Lösung des Kolloids und der Zimtsäure, wie bei Versuch I, in der Winkler-Hempel-Bürette mit Wasserstoff.

64,8 cm³ (15° und 738 mm) waren kontrahiert nach

40	Minuten	auf	61,6	cm³
2	Stunden	„	59,8	„
3	„	„	59,0	„
16	„	„	58,2	„
25	„	„	57,2	„ (13° u. 737 mm).

Da offenbar das Kolloid unverhältnismäßig schwach wirksam war, vielleicht erschöpft, gab ich neuerdings 0,03 g Platin desselben ursprünglichen Präparates in 5 cm³ Wasser dazu. Die Katalyse ging nun weiter, aber sehr langsam.

Das Gasvolum betrug:

Nach	12	Minuten	= 56,8	cm³
„	2	Stunden	= 55,4	„
„	17	„	= 49,8	„
„	20	„	= 48,6	„
„	25	„	= 47,8	„
„	37	„	= 44,2	„
„	4	Tagen	= 42,0	„

Da in dieser langen Zeit 22 cm³ (unkorr.) Wasserstoff nur verbraucht worden waren, während 45 cm³ theoretisch erforderlich sind, unterbrach ich den Versuch.

Es ist jedenfalls interessant zu sehen, daß die erste ermüdete Kolloidlösung auch das frische Kolloid lähmte und in seiner Wirksamkeit offenbar schwächte. Es ist aus diesen Versuchen klar ersichtlich, daß das kolloidale Palladium dem kolloidalen Platin an Wirkungskraft weit überlegen ist. Während hier 40 Stunden zur totalen Reduktion von 0,1 g Zimtsäure nötig waren, reduzierte ich mit 0,01 g Palladium dieselbe Menge Zimtsäure in 3 Stunden glatt zur Hydrozimtsäure.

V. Teil.

Adsorptionsversuche mit kolloidalem Iridium und Osmium.

Im ersten Teil vorliegender Arbeit war es mir gelungen, durch kolloidales Iridium, das nach der von C. Paal gefundenen Methode hergestellt war, katalytische Reduktionserscheinungen zu bewirken, die mit denen des kolloidalen Palladiums und Platins sich wohl vergleichen lassen. Die entsprechenden von mir angestellten Versuche mit kolloidalem Osmium verliefen dagegen negativ. C. Paal und C. Amberger[1]) berichten von ungeheuer großer katalytischer Wirkung des kolloidalen Osmiums Wasserstoffsuperoxyd gegenüber.

Im Anschluß an vorliegende Arbeit war es nun von Interesse, wenigstens einige orientierende Versuche über analoge katalytische Wirkung dieser beiden Metalle der Platingruppe anzustellen und folgen nachstehend einige Untersuchungen.

---

[1]) Ber. 40. 9 (1907).

Versuch I. Über Wasserstoffadsorption durch kolloidales Iridium.

Das zu diesem Versuch verwendete Präparat enthielt 55,00% Iridium und war mit lysalbinsaurem Natron durch Reduktion mit chemisch reinem Wasserstoff erhalten. 0,1 g Iridium = 0,188 g dieses Präparats löste ich in 13 cm³ Wasser und brachte diese Lösung in eine Winkler-Hempel-Bürette, die mit gereinigtem Quecksilber gefüllt war, und in die ich 35,6 cm³ Wasserstoff (12° und 725 mm) abgezapft hatte. Das Gasvolum veränderte sich nur langsam, es betrug:

Nach $^3/_4$ Stunden = 35,2 cm³
„ $2^1/_4$ „ = 34,9 „
„ 4 „ = 34,7 „
„ 6 „ = 34,2 „
„ 30 „ = 32,2 „
„ 54 „ = 31,6 „
„ 78 „ = 31,6 „ (14° und 737 mm).

Anfangs- und Endvolum korrigiert auf 0° und 760 mm sind demnach nur 3,84 cm³ Wasserstoff verbraucht worden.

Der Sauerstoffgehalt des angewendeten Präparates war nach C. Paal (l. c.) bestimmt worden und zu 3,87% gefunden worden.

Für die angewandten 0,1 g Iridium berechnet sich zur Katalyse des Sauerstoffs zu H_2O ein Verbrauch von ca. 7 cm³ Wasserstoff, so daß beim vorliegenden Versuch nicht einmal der vorhandene Iridiumsauerstoff katalysiert wurde, von einer Wasserstoffadsorption gar nicht zu reden ist.

Versuch II. Verhalten von CO und O unter dem Einfluß kolloidalen Osmiums.

Der Versuch wurde in analoger Weise wie die gleichen Versuche mit kolloidalem Platin ausgeführt.

0,05 g Osmium = 0,132 g kolloidales Osmium (37,9 %) löste ich in 5 cm³ Wasser und behandelte diese Lösung in der mit gereinigtem Quecksilber gefüllten Hempel-Bürette mit Wasserstoff.

Innerhalb 72 Stunden verschwanden 4,6 cm³ des Gasvolums und zwar von Anfang an ganz gleichmäßig, innerhalb 24 Stunden je 1 cm³. Nur in den ersten 24 Stunden kontrahierte sich das Volum um 1,8 cm³, so daß in diesem Falle die katalytische Wirkung völlig in einer Stärke verläuft. Da nach 72 Stunden eine Veränderung nicht mehr wahrzunehmen war, unterbrach ich den Versuch und bestimmte im restierenden Gasgemenge die CO_2 im KOH-Apparat und fand 2,64 cm³ CO_2-Gas. Nach der wahrgenommenen Kontraktion wären 3,06 cm³ CO_2-Gas zu erwarten gewesen, doch beansprucht dieser Versuch nur orientierendes Interesse, da die Volumen unkorrigiert sind.

Jedenfalls geht aus diesen beiden Versuchen hervor, daß sowohl kolloidales Iridium, wie auch kolloidales Osmium eine bedeutend geringere katalytische Intensität besitzen wie Palladium und Platin, und zwar bei den gewählten Versuchsbedingungen steht Osmium noch hinter dem Iridium.

Kurze Zusammenstellung der gefundenen Resultate.

A.

Es wurde kolloidales Palladium, Platin, Iridium, Kupfer, Gold, Silber und Osmium auf die Fähigkeit untersucht, Wasserstoff zu aktivieren und dies durch

die Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-wässriger Lösung nachgewiesen. Der Wasserstoff wurde durch die Lösung geleitet.

1. Bei Palladium fand ich als höchste Aktivierungszahl 31 920.

2. Bei Platin fand ich die höchste Aktivierungszahl 37 003.

3. Bei Iridium fand ich als höchste Aktivierungszahl 38 420.

4. Kupfer und Gold aktivieren Wasserstoff nicht.

5. Silber und Osmium aktivieren Wasserstoff nur in ganz geringem Grade.

6. Berechnet man die erhaltenen Aktivierungszahlen nicht auf Volumina, sondern auf gleiche Gewichtsmengen des Metalls, so steht Palladium an erster, Platin an zweiter, Iridium an dritter Stelle bezüglich der Aktivierungsfähigkeit.

7. Die angewandte Kolloidmenge, Temperatur und Versuchsdauer beeinflußen die katalytische Kraft ganz unregelmäßig.

8. Ein gesetzmäßiges Verhalten der katalytischen Kraft ließ sich nicht feststellen.

B.

Es wurde des kolloidalen Palladiums katalytische Kraft untersucht:

1. Stickstoffoxyd und Wasserstoff gegenüber.

Beim Überleiten der Gase über trockenes Kolloid oder beim Durchleiten des Gasgemenges durch Kolloidlösung zeigte sich eine bestimmte, aber verhältnismäßig geringe katalytische Wirkung.

Sind aber die Gase im geschlossenen Apparat in ständigem Kontakt mit der Kolloidlösung, ist die ka-

talytische Wirkung des Palladiums schneller und energischer.

2. Stickstoffoxyd und Ammoniak gegenüber.

Die katalytische Wirkung ist noch energischer als bei 1., eine Gesetzmäßigkeit konnte bei beiden Versuchsreihen nicht gefunden werden.

Das Licht beeinflußt die katalytische Wirkung nicht.

Mit Palladiummohr angestellte Gegenversuche waren teils gänzlich negativ, teils positiv, doch im letzteren Falle stets von weit geringerer katalytischer Intensität als die Kolloidversuche.

C.

1. Kolloidales Palladium adsorbiert 1700 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Palladium.

2. Der atomaren Zusammensetzung entspräche die Formel $PdH_{1,3}$.

3. Die beiden Resultate 1. und 2. fanden sich in verschiedenen Versuchen wieder, die mit verschiedenen Kolloiden und verschiedenen Kolloidmengen angestellt wurden.

D.

1. Kolloidales Palladium adsorbiert 390 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. Palladium.

2. Der atomaren Zusammensetzung entspräche die Formel $PdO_{4,85}$.

3. Zwei Versuche mit verschiedenen Kolloiden und Kolloidmengen ergaben gleiche Resultate für die Sauerstoffadsorption.

E.

1. Kolloidales Palladium adsorbiert 220 Vol. Kohlenmonoxyd auf 1 Vol. Palladium.

2. Der atomaren Zusammensetzung entspräche die Formel $PdCO_{(0,87)}$.

F.

Kolloidales Palladium bewirkt katalytisch die Reduktion organischer Verbindungen.

1. Doppelte Kohlenstoffbindung C = C wird leicht und glatt hydriert bei Zimtsäure und Zimtsäureestern, schwerer bei Fumar- und Maleïnsäure.

2. Kohlenstoff-Sauerstoffbindung C = O wird nur schwer und unvollständig reduziert.

3. Die Aldehydgruppe $C\begin{matrix}H\\ \diagdown\!\!\diagup \\ O\end{matrix}$ wird leicht und schnell reduziert beim Benzaldehyd, sehr schwer und nur teilweise bei den Zuckerarten.

4. NO_2 wird spielend zu NH_2 reduziert.

5. $-C\equiv N$ wird leicht in $-CH_2-NH_2$ übergeführt im Benzonitril, schwerer beim Äthylencyanid und Mandelsäurenitril.

6. $-C(=O)-NH$ wird leicht hydriert.

7. Ausbeute und Reduktionsdauer werden von den entstehenden Reduktionsprodukten beeinflußt.

8. Je höher das Molekulargewicht einer Verbindung, desto schwerer erfolgt die katalytische Reduktion.

9. Bewegen der Kolloid-Substanzlösung fördert die Katalyse.

10. Lähmungs- und Erholungserscheinungen wurden bei C, D, E und F beobachtet. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden.

G.

Es wurde des kolloidalen Platins katalytische Wirkung untersucht.

1. Analog B. 1. und 2. Die Erscheinungen und Resultate decken sich mit den beim Palladium gefundenen.

2. Kohlenmonoxyd und Sauerstoff gegenüber tritt eine deutliche katalytische Wirkung zutage, doch scheint CO als katalytisches Gift zu wirken.

3. Kolloidales Platin adsorbiert 964 Vol. Wasserstoff, 4850 Vol. Sauerstoff, 1030 Vol. Kohlenmonoxyd.

4. Die Resultate von 3. sind nur durch je einen Versuch belegt.

5. Kolloidales Platin reduziert katalytisch Zimtsäure zu Hydrozimtsäure, doch ist die katalytische Intensität bedeutend schwächer als beim Palladium.

H.

Kolloidales Iridium und Osmium zeigen bei den gewählten Versuchsbedingungen nur geringe katalytische Kraft.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1905 bis Sommersemester 1907 einschließlich im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal, für die liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat bei der Ausführung dieser Arbeit und für das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literaturangaben.

Annal. di Chimie 59. 329.
Berichte d. D. Ch. Ges. 22. Ref. 169.
23. Ref. 1443.
35. 2224.
35. 2336.
37. 124.
38. 1394.
38. 1402.
39. 1550.
40. 2215.
40. 1400.
Chem. Zentralblatt 1907. 1181.
1905. 1299.
Compt. rend. 146. 479.
Giornale di fisica 8. 259. (1825).
Ostwald, Naturw. Rundsch. 16. (1901).
Poggend. Annal. 33. 149.
Schweigg. Journ. 38. 321.
Weinmeyer, Dissert. Heidelbg. 1903.
Zeitschrift f. anorg. Chem. 16. 50.
Zeitschrift f. phys. Chem. 31. 258. 668.

Curriculum vitae.

Verfasser dieser Arbeit wurde geboren am 18. Mai 1877 zu Moosburg (Oberbayern) als der Sohn des Goldarbeiters Hugo Gerum und dessen Ehefrau Rosa, geb. Müller. Nach vierjährigem Volksschulbesuch und siebenjährigem Besuch des humanistischen Gymnasiums in Landshut widmete er sich dem Apothekerberufe. Im Herbst 1901 bestand er das pharmaz. Approbationsexamen an der Universität Erlangen. Bis Oktober 1904 übte er in Nürnberg und Regensburg den Apothekerberuf aus, widmete sich aber dann am chemisch-pharmaz. Institut der Universität Erlangen dem Studium der Chemie und Nahrungsmittelchemie, legte im Juli 1905 das Verbandsexamen ab und im Herbst 1907 das Hauptexamen für Nahrungsmittelchemiker. Dezember 1907 wurde er zum Assistenten am k. Untersuchungsamt Erlangen ernannt.